

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Ingeniería Química



**CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE
CARBÓN ACTIVO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA
DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

Tesis Doctoral

Ana Rey Barroso



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Ingeniería Química



**CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE
CARBÓN ACTIVO PARA LA OXIDACIÓN CATALÍTICA
DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

MEMORIA
que para optar al grado de
Doctor con Mención Europea
presenta
Ana Rey Barroso

Director: Dra. Ana M^a Bahamonde Santos



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Madrid, 2010

Dña. Ana M^a Bahamonde Santos, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, y Profesor Asociado de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACE CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno”, presentado por Dña. Ana Rey Barroso, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC y de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmo el presente informe en Madrid, a 11 de enero de dos mil diez.

Ana M^a Bahamonde Santos

A mi familia

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
SUMMARY.....	11
 CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	 19
1.1. ESTADO ACTUAL DEL AGUA.....	21
1.2. CONTAMINACIÓN HÍDRICA.....	22
1.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	24
1.2.2. EL FENOL COMO CONTAMINANTE MODELO.....	25
1.2.3. MARCO LEGAL.....	27
1.3. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	29
1.3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES.....	29
1.3.2. TRATAMIENTOS AVANZADOS.....	30
1.3.2.1. TRATAMIENTOS NO DESTRUCTIVOS.....	31
1.3.2.2. TRATAMIENTOS DESTRUCTIVOS.....	32
1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	35
1.4.1. PROCESOS FENTON Y RELACIONADOS.....	37
1.4.1.1. PROCESO FENTON.....	38
1.4.1.2. EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PROCESO CWPO.....	39
1.5. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CARBÓN ACTIVO.....	55
1.6. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	61
 CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	 69
2.1. SOPORTES DE CARBÓN ACTIVO.....	71
2.1.1. CARBONES ACTIVOS COMERCIALES.....	71
2.1.2. MODIFICACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS.....	71
2.1.2.1. TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	72
2.1.2.2. TRATAMIENTO CON ÁCIDO NÍTRICO.....	73
2.1.2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.....	73
2.1.3. NOMENCLATURA DE LOS CARBONES ACTIVOS.....	73

2.2. CATALIZADORES Fe/CA.....	74
2.2.1. PRECURSORES DE LA FASE ACTIVA.....	74
2.2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE.....	75
2.2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	75
2.2.4. NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES Fe/CA.....	76
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA.....	77
2.3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	77
2.3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL C, N, H, S.....	77
2.3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES).....	78
2.3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	78
2.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	79
2.3.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	80
2.3.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (TGA-DTA)...	81
2.3.2.4. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO).....	82
2.3.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	82
2.3.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y TEXTURAL.....	83
2.3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	84
2.3.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO.....	85
2.3.3.3. POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO.....	86
2.3.4. ANÁLISIS QUÍMICO SUPERFICIAL.....	87
2.3.4.1. MEDIDA DEL pH DE SLURRY Y VALORACIONES DE BOEHM.....	87
2.3.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	88
2.3.4.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	89
2.3.4.4. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA EN NITRÓGENO (TPD).....	90
2.4. SISTEMAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍAS PARA EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	91
2.4.1. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN RÉGIMEN DISCONTINUO.....	91
2.4.1.1. ADSORCIÓN DE FENOL.....	92
2.4.1.2. OXIDACIÓN DE FENOL CON H ₂ O ₂	92
2.4.1.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES CON ÁCIDO OXÁLICO.....	93

2.4.1.4. DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	93
2.4.1.5. EXTRACCIÓN CON HIDRÓXIDO SÓDICO.....	95
2.4.2. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN RÉGIMEN CONTINUO:	
ESTUDIO CINÉTICO Y TIEMPO DE VIDA DEL CATALIZADOR.....	96
2.4.2.1. OXIDACIÓN DE FENOL CON H_2O_2	97
2.4.3. MÉTODOS Y EQUIPOS DE ANÁLISIS.....	98
2.4.3.1. CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN DISOLUCIÓN.....	98
2.4.3.2. MEDIDA DE OXÍGENO GAS.....	98
2.4.3.3. CONCENTRACIÓN DE HIERRO EN DISOLUCIÓN.....	100
2.4.3.4. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, INTERMEDIOS	
AROMÁTICOS Y ÁCIDOS DE CADENA CORTA.....	101
2.4.3.5. DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL.....	103
2.4.4. REACTIVOS EMPLEADOS.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	105
CAPÍTULO 3. CARBONES ACTIVOS.....	107
3.1. CARBONES ACTIVOS COMERCIALES.....	109
3.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	109
3.1.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	109
3.1.1.2. ESTRUCTURA.....	110
3.1.1.3. MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA POROSA.....	122
3.1.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	125
3.1.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CARBONES	
ACTIVOS.....	137
3.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	142
3.1.2.1. DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	142
3.1.2.2. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL.....	148
3.2. CARBONES ACTIVOS MODIFICADOS.....	157
3.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	158
3.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	165
BIBLIOGRAFÍA.....	175

CAPÍTULO 4. CATALIZADORES Fe/CA.....	179
4.1. ANTECEDENTES.....	181
4.2. INFLUENCIA DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO.....	182
4.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	183
4.2.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	183
4.2.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA.....	184
4.2.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA.....	188
4.2.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	190
4.2.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO.	199
4.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD.....	203
4.2.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL.....	204
4.2.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO.....	213
4.2.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN.....	215
4.2.3. SELECCIÓN DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO.....	219
4.3. MODIFICACIÓN DEL SOPORTE DE CARBÓN ACTIVO.....	220
4.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	221
4.3.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	221
4.3.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA.....	222
4.3.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA.....	224
4.3.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	224
4.3.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DE LA OXIDACIÓN DEL SOPORTE	229
4.3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD.....	232
4.3.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL.....	232
4.3.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO.....	235
4.3.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN.....	237
4.3.3. SELECCIÓN DEL SOPORTE TRATADO.....	238
4.4. EFECTO DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	238
4.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	240
4.4.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	240
4.4.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA.....	241

4.4.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA.....	243
4.4.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	244
4.4.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	249
4.4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD.....	251
4.4.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL.....	252
4.4.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO.....	255
4.4.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN.....	257
4.4.3. SELECCIÓN DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	258
4.5. MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN.....	259
4.5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	260
4.5.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	260
4.5.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA.....	260
4.5.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA.....	262
4.5.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES.....	263
4.5.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN.....	267
4.5.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD.....	268
4.5.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL.....	268
4.5.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO.....	271
4.5.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN.....	272
4.5.3. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN.....	273
BIBLIOGRAFÍA.....	274

CAPÍTULO 5. DESCOMPOSICIÓN DE H₂O₂ HACIA LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO.....	277
5.1. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO. MEDIDA DEL OXÍGENO FORMADO.....	279
5.1.1. DESCOMPOSICIÓN DIRECTA DE H ₂ O ₂	280
5.1.2. ESTUDIOS EN PRESENCIA DE METANOL.....	282

5.1.3. RENDIMIENTO HACIA LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO: MECANISMO DE REACCIÓN SIMPLIFICADO.....	286
5.1.3.1. MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO.....	291
5.2. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE FENOL.....	296
BIBLIOGRAFÍA.....	300

CAPÍTULO 6. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE FENOL CON H_2O_2 Y

UN CATALIZADOR Fe/CA.....	301
6.1. ESTUDIOS PREVIOS.....	303
6.1.1. COMPORTAMIENTO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Fe/CA EN RÉGIMEN CONTINUO.....	303
6.1.2. LIMITACIONES DIFUSIONALES.....	306
6.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	313
6.2.1. INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR. ANÁLISIS DE LA CONTRIBUCIÓN EN FASE HOMOGÉNEA.....	313
6.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE H_2O_2	315
6.2.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.....	320
6.2.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL.....	325
6.3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE FENOL.....	328
6.4. DETERMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO.....	329
6.4.1. ESQUEMAS DE REACCIÓN.....	330
6.4.1.1. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	330
6.4.1.2. FENOL.....	331
6.4.1.3. CARBONO ORGÁNICO TOTAL.....	331
6.4.2. ECUACIONES CINÉTICAS.....	333
6.4.3. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS.....	335
6.4.3.1. MODELO 1: EMPÍRICO POTENCIAL.....	335
6.4.3.2. MODELO 2: L-H DE UN CENTRO ACTIVO.....	346
6.4.3.3. MODELO 3: L-H DE DOS CENTROS ACTIVOS.....	348
6.4.3.4. MODELO 4: ELEY-RIDEAL.....	349
6.4.3.5. MODELOS CINÉTICOS PARA MAYOR CONCENTRACIÓN DE FENOL.....	355
6.4.3. MECANISMO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE	

FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	357
BIBLIOGRAFÍA.....	361
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	363
CONCLUSIONS.....	372
NOMENCLATURA.....	379

RESUMEN

RESUMEN

El agua es uno de los recursos naturales más necesario para la vida, además de ser fundamental en el desarrollo de la civilización, tanto a nivel social como industrial. Sin embargo, a pesar de su aparente abundancia, sólo una pequeña cantidad está disponible para su empleo siendo, por tanto, un recurso limitado. Ambos factores, necesidad y escasez, han hecho que la Unión Europea en su Directiva 2000/60/CE establezca que el agua no es un bien comercial, sino un patrimonio que hay que conservar, defender y tratar como tal. Hoy en día, determinados sectores de la población mundial se enfrentan a graves problemas de escasez de este recurso, como consecuencia de su distribución irregular. Además, el problema está siendo agravado por el calentamiento global y por el crecimiento demográfico e industrial de los últimos siglos, que ha incrementado el uso indiscriminado del agua generando importantes volúmenes contaminados. En este escenario, la idea de regenerar y reutilizar el agua que se contamina, es una necesidad que está dando lugar a una legislación cada vez más estricta en cuanto a límites de vertido.

Un caso concreto de contaminación lo constituyen las aguas residuales industriales que se caracterizan por poseer una composición muy variable según el tipo de industria. Entre ellas, numerosos efluentes industriales están contaminados con compuestos orgánicos que son refractarios o tóxicos para los microorganismos empleados en un tratamiento biológico convencional. Este es el caso del fenol, que se encuentra en los efluentes de industrias como la petroquímica, refinerías de petróleo, procesado del carbón, farmacéuticas, etc., y que ha sido elegido en numerosas ocasiones como compuesto modelo de la contaminación de aguas por materia orgánica.

Existen distintos procesos alternativos y avanzados para el tratamiento de efluentes contaminados con este tipo de compuestos, bien para eliminarlos, o bien para reducir su toxicidad y contenido de materia orgánica como tratamiento previo, transformándose en compuestos más fácilmente biodegradables por un posterior tratamiento biológico final. Entre ellos, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) han surgido en las últimas décadas como solución al problema, debido a su alto potencial para destruir muchos compuestos recalcitrantes, y al uso de condiciones suaves de operación, lo que facilitará su implementación tecnológica.

Los AOPs se basan en la generación de radicales hidroxilo, especies altamente reactivas con un alto potencial de oxidación capaces de reaccionar con multitud de compuestos orgánicos de forma no selectiva. Dentro de los AOPs, los procesos tipo Fenton utilizan la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno para producir los radicales hidroxilo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{catalizador} \rightarrow \text{radicales } \bullet\text{OH}$). Esta reacción puede llevarse a cabo con sales de hierro en disolución (proceso homogéneo), o bien, emplear catalizadores sólidos en el proceso conocido como oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), facilitando la recuperación del catalizador al final del tratamiento.

En los estudios realizados en este campo, se han empleado fundamentalmente catalizadores basados en óxidos de hierro, zeolitas o tamices mesoporosos, arcillas pilareadas y, en menor medida, carbones activos, como soportes o matrices sólidas. Como fases activas se ha empleado hierro principalmente, aunque también el cobre ha sido utilizado con éxito. La mayoría de los trabajos se han centrado bien en la eliminación de fenol, o bien, en el tratamiento de colorantes y pigmentos como compuestos modelo de contaminación. Sin embargo, casi todos los sistemas catalíticos estudiados presentan ciertas limitaciones que suelen estar relacionadas con su baja estabilidad en las condiciones de operación (medios ácidos), y con la elevada lixiviación de sus fases activas. De este modo, la mejora de la estabilidad y la vida media de este tipo de sistemas catalíticos es uno de los puntos clave para el desarrollo del proceso CWPO en condiciones reales.

En este sentido, el carbón activo ha demostrado ser un excelente soporte catalítico, no solo por sus excelentes propiedades como adsorbente de compuestos orgánicos en agua, su reducido coste y su alta resistencia química, sino también por la gran flexibilidad que ofrecen su estructura porosa y su naturaleza química superficial, ambas susceptibles de ser modificadas, lo que podría permitir diseñar nuevos sistemas catalíticos más activos y estables.

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno con catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/AC). Se han utilizado tres carbones activos comerciales muy diferentes en cuanto a su estructura porosa, y su composición química superficial, con el fin de abarcar un amplio intervalo de propiedades que pueden afectar a la actividad y estabilidad de los catalizadores. Además, los tres carbones han sido modificados con el objetivo de estudiar la influencia que ejercen los grupos oxigenados

superficiales, y los elementos metálicos que componen sus cenizas, en su comportamiento catalítico. Se han preparado diferentes catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/CA) con los distintos soportes y empleando dos precursores de la fase activa, nitrato de hierro y pentacarbonilo de hierro, en disolución acuosa y orgánica, respectivamente. Y se han analizado también la temperatura de calcinación y el contenido final en hierro. La modificación de estas variables en la preparación de los catalizadores ha dado lugar a sistemas catalíticos con diferentes propiedades y comportamiento en la reacción objeto de estudio, tanto desde el punto de vista de su actividad como de su estabilidad.

Todos los soportes de carbón activo y catalizadores Fe/AC preparados han sido caracterizados mediante diversas técnicas, que aportan información acerca de su composición (análisis químico y elemental), estructura (XRD, TGA-DTA, TPO, TEM, STEM), textura (isotermas de adsorción-desorción de N_2 y porosimetría de Hg) y naturaleza química superficial (medida del pH_{slurry} , FTIR, XPS, TPD- N_2). Para seleccionar el mejor catalizador, se han llevado a cabo diferentes experimentos de actividad y estabilidad en reactores discontinuos de mezcla perfecta en las siguientes condiciones generales de operación: 200 rpm, 50° C, presión atmosférica, 50 mL de volumen de reacción y pH inicial de 3 ajustado con HCl. Las concentraciones iniciales fueron: 100 mg·L⁻¹ de fenol, 500 mg·L⁻¹ de peróxido de hidrógeno (correspondiente a la cantidad estequiométrica de H_2O_2 para mineralizar completamente el fenol a CO_2 y H_2O) y 500 mg·L⁻¹ de catalizador en polvo ($d_p < 100 \mu m$). Se llevaron a cabo experimentos de adsorción de fenol en las mismas condiciones sin añadir H_2O_2 con el fin de discriminar entre el proceso de adsorción y oxidación propiamente dicho. De la misma forma, se realizaron experimentos de descomposición de agua oxigenada en ausencia de fenol para profundizar en esta reacción. En esta línea, además se realizaron experimentos de descomposición de agua oxigenada con 20 g·L⁻¹ de metanol y un sistema para la medición del oxígeno formado en las mismas condiciones de pH, presión y temperatura. Por otro lado, los estudios de lixiviación con ácido oxálico se realizaron en las mismas condiciones experimentales utilizando una disolución de 25 mg·L⁻¹ de ácido oxálico, ajustada a pH inicial de 3, y 500 mg·L⁻¹ del catalizador en polvo. Los métodos de análisis empleados para la determinación de las distintas especies involucradas en los procesos descritos anteriormente fueron: análisis del COT, determinación de fenol e intermedios aromáticos mediante HPLC, medida de ácidos de cadena corta mediante cromatografía iónica (IC) y HPLC, determinación del hierro disuelto y la concentración de H_2O_2 mediante espectrofotometría UV-Vis.

En primer lugar, la oxidación de fenol llevada a cabo en estas condiciones siguió siempre la misma ruta de reacción observándose en todos los casos p-benzoquinona, y en menor medida hidroquinona y catecol, como primeros intermedios de reacción. La oxidación de estos intermedios dio lugar a ácidos orgánicos de cadena corta, entre los que se detectaron en concentraciones significativas los ácidos maléico, oxálico, acético y fórmico. Cabe destacar que la mineralización del COT alcanzada no fue similar al COT eliminado del medio, ya que se detectaron restos de materia orgánica adsorbida en la superficie de los catalizadores después de la reacción, mediante un procedimiento de extracción con NaOH realizado al catalizador usado.

La comparación de los tres soportes de carbón activo comerciales, durante la reacción CWPO de fenol, ha revelado que existe una mezcla de efectos cruzados que deben considerarse para tratar de explicar el papel que juega el soporte en la actividad de los catalizadores Fe/CA. La superficie de los carbones activos provoca la descomposición del H_2O_2 en mayor o menor medida dependiendo de sus características estructurales, y de la cantidad y naturaleza de los grupos oxigenados superficiales que posea, así como de su accesibilidad. De esta forma, un mayor grado de desorden estructural en un carbón activo, con capas de grafeno más pequeñas, ha dado lugar a una mayor velocidad de la reacción de descomposición de agua oxigenada, debido a la existencia de un mayor número de centros activos ricos en electrones, localizados en los bordes de plano y defectos estructurales. Por otro lado, para un mismo grado de orden estructural, la capacidad de descomposición del H_2O_2 de un carbón activo disminuye en presencia de grupos oxigenados de tipo ácido. Estos efectos han sido planteados mediante ecuaciones empíricas para todas las series de carbones activos utilizados en función del carbono más amorfo calculado por TPO, y del contenido en grupos oxigenados superficiales de tipo ácido observados por TPD. Aunque todos los carbones estudiados presentaron una importante actividad en la reacción de descomposición de H_2O_2 , solo uno de ellos dio lugar a la oxidación significativa de fenol, debido fundamentalmente a la presencia de elementos metálicos en su composición y/o a la presencia de grupos oxigenados de tipo básico.

En cuanto al estudio comparativo de los catalizadores Fe/CA, de la influencia de los dos precursores de hierro (nitrato y pentacarbonilo), así como de las diferentes propiedades de los soportes empleados se han podido extraer algunas conclusiones relevantes. En primer lugar, cuando se utiliza nitrato de hierro como precursor, la cantidad y distribución de los grupos oxigenados superficiales en la estructura porosa del carbón, así como su accesibilidad, han dado lugar a catalizadores con Fe/CA con diferente dispersión y distribución del hierro en la

partícula de catalizador. En general, un mayor contenido en grupos oxigenados superficiales favorece la dispersión de hierro, y la localización de estos grupos oxigenados en posiciones más externas del soporte, favorece que el hierro se localice principalmente en la superficie más externa, dando lugar a una distribución tipo cáscara de huevo. Esto indica la existencia de interacciones entre el hierro y los grupos oxigenados durante las etapas de preparación. Por el contrario, al preparar los catalizadores con pentacarbonilo de hierro se obtiene siempre una distribución homogénea en toda la partícula catalítica, con una alta dispersión de la fase activa, independientemente del contenido en grupos oxigenados superficiales, poniendo de manifiesto que el hierro en estado metálico no interacciona con el oxígeno del soporte. Por otro lado, estos catalizadores fueron siempre menos estables en comparación con los preparados con nitrato de hierro. Este último, además, favorece la formación de una mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales durante las etapas de preparación del catalizador, lo que inhibe parcialmente la descomposición ineficiente del peróxido de hidrógeno por parte de la superficie del carbón activo.

Del estudio acerca del contenido en hierro del catalizador y la temperatura de calcinación, los catalizadores con un 2% de hierro han sido más eficientes en el uso del H_2O_2 durante la oxidación de fenol, debido probablemente a una mejor dispersión de la fase activa al introducir una menor cantidad de fase activa. Por otro lado, un aumento en la temperatura de calcinación de los catalizadores, ha incrementado su actividad y ha mejorado ligeramente la estabilidad de los mismos. Además, al introducir la fase activa en dos etapas sucesivas de impregnación se ha logrado también aumentar ligeramente la estabilidad del catalizador, como consecuencia de la formación de nuevos grupos oxigenados superficiales durante la primera etapa y posterior calcinación en atmósfera de aire.

El estudio y conocimiento de la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno es de vital importancia en el proceso, dado que da lugar a la formación de radicales hidroxilo, especies responsables de la oxidación de la materia orgánica. En este sentido, se ha estudiado la eficiencia de los catalizadores Fe/CA y sus correspondientes soportes de CA hacia la formación de radicales hidroxilo durante la descomposición de H_2O_2 , para entender el papel que juegan las distintas propiedades de los sistemas catalíticos analizados en la reacción de oxidación de fenol. Para ello, se han llevado a cabo experimentos en presencia de metanol, un conocido captador de radicales hidroxilo, en las reacciones en las que están involucrados. La

determinación del oxígeno formado, en presencia y ausencia de metanol, permite calcular el rendimiento de la reacción hacia la producción de estos radicales por diferencia.

En primer lugar, aunque se comprobó que todos los soportes de carbón activo catalizan la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, la mayoría de este reactivo se transformó en agua y oxígeno molecular. Así, en los catalizadores Fe/CA podrían existir dos tipos de centros activos en un esquema de reacción simplificado: centros de la superficie del carbón que dan lugar a la formación de agua y oxígeno molecular, y centros de hierro capaces de generar radicales hidroxilo que oxiden la materia orgánica.

La introducción del hierro incrementó en todos los casos el rendimiento de formación de radicales hidroxilo, con respecto al soporte correspondiente. Por un lado, una mayor oxidación de la superficie del catalizador puede dar lugar a un descenso en la velocidad de descomposición de H_2O_2 por parte de la superficie del carbón activo y, por otro, el hierro localizado en la superficie más externa, o con una mayor dispersión, ha favorecido la velocidad de descomposición hacia la formación de radicales hidroxilo. Estos dos fenómenos han provocado una mejora en el rendimiento final hacia la producción de radicales hidroxilo, que se traduce en una mayor actividad y eficiencia en el proceso CWPO.

Sin embargo, también se ha comprobado que el compuesto orgánico a oxidar juega un papel muy importante en la efectividad del proceso CWPO. Así, se ha estudiado la evolución del oxígeno formado durante la reacción de oxidación de fenol observándose una mayor eficiencia en el consumo de peróxido de hidrógeno con fenol que con respecto a los experimentos en presencia de metanol. Esta mejora se debe, por un lado, a la adsorción del fenol sobre la superficie del catalizador, que minimiza la descomposición parásita del H_2O_2 sobre la superficie del carbón activo y, por otro lado, a la presencia de p-benzoquinona/hidroquinona como intermedios de reacción durante la oxidación de fenol, compuestos que pueden favorecer la reducción de especies de Fe(III) a Fe(II) sobre la superficie del catalizador, siendo éstas últimas especies las principales responsables de la formación de radicales hidroxilo.

A partir de todos los estudios anteriores se ha seleccionado el catalizador Fe/CA preparado con un 2% de hierro por impregnación incipiente en etapas sucesivas, con nitrato de hierro y calcinado a 250° C en atmósfera de aire. Este catalizador fue el mejor sistema catalítico

en el proceso global de oxidación de fenol, en las condiciones estudiadas en este trabajo. Se obtuvo una conversión total de fenol y un 85% de eliminación de carbono orgánico total (COT), con un 60% de mineralización alcanzada, valor muy similar al rendimiento del H_2O_2 hacia la producción de radicales hidroxilo durante el transcurso de la reacción (55%) en régimen discontinuo.

El catalizador seleccionado se estudió en régimen de operación continuo alimentando $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 (correspondiente a la cantidad estequiométrica para oxidar totalmente el fenol a CO_2 y H_2O), con un tiempo espacial de $500 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ a 50° C , presión atmosférica y pH inicial de 3, en un reactor tipo tanque agitado de 250 mL. El catalizador tarda aproximadamente unas 40 horas en alcanzar el estado estacionario, período durante el cual pierde alrededor del 40% de la fase activa de Fe y alcanza su equilibrio en cuanto a la adsorción de fenol. Tras este período mantiene su actividad invariable al menos durante 140 horas más de operación. Las propiedades del catalizador se vieron modificadas durante el transcurso de la reacción, disminuyendo tanto su área superficial como su volumen total de poros debido a la presencia de materia orgánica adsorbida.

El proceso global de la oxidación de fenol con catalizadores Fe/AC está definido por esquema de reacción con una serie de etapas que pueden resumirse del siguiente modo: descomposición del agua oxigenada para dar lugar a agua y oxígeno, descomposición del agua oxigenada para producir radicales hidroxilo, ataque de los radicales al fenol adsorbido y/o disuelto con la consiguiente formación de especies intermedias (p-benzoquinona y catecol e hidroquinona en menores concentraciones), ataque de los radicales hidroxilo a estas especies intermedias para producir principalmente ácidos de cadena corta maléico, oxálico, acético y fórmico, y CO_2 y H_2O . Varios de estos ácidos, sobre todo el acético y el oxálico han resultado refractarios a este tratamiento.

Por último, se realizó un estudio cinético en régimen de operación en continuo con el catalizador seleccionado, estudiando la influencia de diferentes variables de operación como: velocidad de agitación entre 200-1000 rpm, masa de catalizador entre 0,5-4 g tamizado entre 63-100 μm , concentración de H_2O_2 entre 250-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentración de fenol entre 100-200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y temperatura entre $50\text{-}90^\circ \text{ C}$. El tiempo espacial, W/Q, se varió entre 50-3700 $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se seleccionaron las condiciones de velocidad de agitación adecuadas (650 rpm), y se trabajó con el catalizador en polvo entre 63-100 μm , para operar en régimen de control químico. En las condiciones de estudio, la reacción de oxidación de fenol tiene lugar en fase heterogénea sin que haya una contribución significativa de reacción homogénea en el seno del fluido.

Se han planteado distintos esquemas de reacción para describir el comportamiento del catalizador seleccionado para tratar 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol. Por un lado, para la velocidad de descomposición de H_2O_2 se ha tenido en cuenta la descomposición que da lugar a agua y oxígeno, y la formación de radicales según el esquema planteado, quedando el sistema descrito según una cinética potencial de primer orden. La evolución del fenol se ha estudiado desde el punto de vista de su desaparición del medio y también atendiendo a su mineralización a CO_2 y agua, considerando la formación de compuestos refractarios al proceso CWPO estudiado. La evolución tanto del fenol como del COT pueden describirse mediante ecuaciones potenciales empíricas, donde en todos los casos se obtuvo un orden de reacción menor que uno para el peróxido de hidrógeno. Por otro lado, se ha propuesto un modelo mecanístico tipo Eley-Rideal para la eliminación y mineralización del fenol, que implica la adsorción del peróxido de hidrógeno sobre centros activos del catalizador para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo, que atacan a la materia orgánica disuelta. Este modelo describe correctamente los resultados experimentales obtenidos y permite concebir una idea de las posibles etapas elementales que se dan en el proceso global de oxidación de fenol.

SUMMARY

Water is one of the natural resources more important in the life, as well as being basic in the development of our civilization, as standard of living as from the industrial point of view. Although there is apparent plenty of water over the world, only a little part is available to be used, constituting a limited resource. Both issues: necessity and shortage, have given place that European Directive 2000/60/CE announced that *“Water is not a commercial product like any other but, rather, a heritage which must be protected, defended and treated as such”*. Certain parts of the world population must face to serious scarcity of water as a consequence of its irregular distribution. Besides, the problem is being increased by the global warming, the population growth and the industrial development of the last century, which has increased the indiscriminate use of available water generating important wastes. In this sense, the idea to regenerate and reuse polluted water, is a necessity that is giving place to more stringent wastewater regulation respect to waste limit.

A specific case of pollution is that caused for industrial wastewaters that are characterized to present different compositions depending on industry. Many industrial effluents are not suitable for conventional biological processes due to the presence of some organic pollutants highly refractory and toxic. This is the case of phenol, which is present in the effluents of chemical, petrochemical, coke, paper and pharmaceutical industries, etc., given that this pollutant is a good model compound of many industrial wastewaters with organic matter.

There are many tertiary and advanced treatments to treat this type of waste effluents, to totally remove or to reduce their inherent toxicity and organic matter content in previous treatments, becoming pollutants more easily biodegradable by a final biological treatment. Among them, *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) are emerging as promising solutions in the last decades due to its high potential to destroy many recalcitrant compounds. They usually operate at or near ambient temperature and pressure, facilitating its technological establishment.

AOPs involve the formation of highly reactive free hydroxyl radicals, extraordinarily reactive species with a very high oxidation potential, capable of oxidizing dissolved organic matter not selectivity. Among the different AOPs, Fenton-type processes catalytically

decompose hydrogen peroxide to generate hydroxyl radicals ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{catalyst} \rightarrow \text{hydroxyl radicals}, \bullet\text{OH}$). These processes can take place in the presence of iron salts or another transition metals in aqueous solutions (homogeneous process), or employing solid catalysts, in the process usually called *Catalytic Wet Peroxide Oxidation* (CWPO), where the catalyst recovery is facilitated at the end of the process.

Many studies have been carried out in this field, which are mainly focussed on catalysts based on iron oxides, zeolites, molecular sieves or pillared clays, and activated carbons as solid matrixes or supports. Mainly iron has been successfully used as active phase, even though copper has been also employed with good results. Most of the papers have been centred on phenol removal, or colorants or dyes as model pollutants. However, most of the catalysts present certain limitations that are related to their low stability in the operating conditions (acid medium), and with the higher Fe leaching from the catalyst. Therefore, improvement in the catalyst stability and the durability of these catalytic systems are the key parameters to develop the CWPO process in real operating conditions.

In this sense, activated carbon has demonstrated to be an excellent catalyst support, not only by its excellent textural properties as adsorbent of organic compounds in water, its reduced cost and higher chemical strength, but also because they offer an unparalleled flexibility for tailoring catalyst properties such as textural and surface composition to design new catalytic systems more active and stable in the reaction medium.

In this PhD dissertation has been studied the catalytic oxidation of phenol with hydrogen peroxide (CWPO) in the presence of activated carbon-supported iron catalysts (Fe/AC). Three different commercial activated carbon supports (AC) have been analyzed, with very different textural properties and chemical surface compositions that can be taken into account to analyze their influence in the catalytic activity and stability of the corresponding Fe/AC catalyst. They have been modified to study the influence of surface oxygen groups and ash content on their catalytic behavior. Different iron supported activated carbon catalysts have been prepared with the different supports using different iron precursor, iron nitrate and iron pentacarbonyl, dissolved in aqueous solution and organic medium, respectively. Calcination temperature and iron content have been also studied to develop good and stable Fe/AC catalyst in the CWPO of phenol. The modification of these parameters along catalyst preparation steps

have given place to catalytic systems with different properties and performance in the reaction under study as in catalytic activity as stability in the reaction medium.

All the studied AC supports and Fe/AC catalysts have been studied by means of different characterization techniques that give us information about their chemical composition (elemental chemical analysis), chemical structure (XRD, TGA-DTA, TPO, TEM, STEM), texture (adsorption-desorption isotherms, Hg-porosimetry) and chemical surface (measurements of $\text{pH}_{\text{slurry}}$, FTIR, XPS, TPD- N_2). To choose the best Fe/AC catalyst different catalytic activity runs were carried out in discontinuous batch reactors at the following general operating conditions: 200 rpm, 50° C, atmospheric pressure, 50 mL of reaction volume and an initial pH of 3 adjusted by using a concentrated HCl solution. Starting concentrations were the following: 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol, 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of hydrogen peroxide (corresponding to the theoretical stoichiometric amount of H_2O_2 for complete oxidation of phenol up to CO_2 and H_2O) and 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of powdered iron-activated carbon catalysts ($d_p < 100 \mu\text{m}$). Phenol adsorption runs were performed in the same conditions without H_2O_2 addition and, in the same form, H_2O_2 decomposition experiments were carried out without phenol in the aqueous solution and in the presence of methanol (quenching runs). Quenching experiments with methanol were performed with 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of methanol with an oxygen measurement system and the operating conditions: $\text{pH}=3$, atmospheric pressure and 50° C. Iron leaching tests were carried out at the same aforementioned conditions using 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of oxalic acid and 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of powdered iron-activated carbon catalysts. The analytical used to follow the different compounds along the studied reactions were: phenol and aromatic oxidation intermediates were followed by means of HPLC, short-chain organic acids were analyzed by HPLC and Ion Chromatography, total organic carbon (TOC) was measured using a TOC analyzer, H_2O_2 concentration and Fe leached to the reaction medium were determined by a colorimetric titration and o-phenantroline methods respectively, using a UV/Vis spectrophotometer.

Phenol oxidation, in the above operating conditions, presents the same oxidation pathway in all cases. P-benzoquinone in higher concentrations joint to catechol and hydroquinone were always the primary oxidation products resulting from phenol hydroxylation. They undergo further oxidation to yield some carboxylic acids such as maleic, oxalic, acetic and formic. It can be emphasized that the achieved TOC mineralization was not equal to removed TOC from the reaction medium, given that some rests of adsorbed organic

matter on the catalyst surface after reaction were detected by means of extraction with NaOH solution.

The comparison of three commercial activated carbons with fairly different characteristics in CWPO of phenol has revealed that a complex ensemble of mixed effects must be considered when trying to explain the role of the carbon support on the activity of Fe or other metallic catalyst eventually prepared with this type of support. The surface of activated carbon promotes H_2O_2 decomposition in an extent depending on the structural features and the amount and nature of oxygen groups and their accessibility. On this form, a higher disorganization degree in an AC, with lower graphene layers, gave always place to higher hydrogen peroxide decomposition rate due to the presence of higher concentration of active electron-rich sites. On the other hand, in activated carbon materials with the same structure, the catalytic hydrogen peroxide decomposition decreases in the presence of acidic surface oxygen groups. These two effects have been set out empirical equations for all studied catalysts in function of more amorphous carbon, calculated by TPO, and the content of acidic oxygen surface groups obtained by TPD. Although all the studied activated carbons presented an important activity in H_2O_2 decomposition, only one of them gave place to significant phenol oxidation, fundamentally due to the presence of metal elements in its chemical composition, and the presence of some basic-type surface oxygen groups.

From the comparison study of Fe/AC catalysts, the influence of two iron precursor compounds (nitrate and pentacarbonyl), as well as the structure and surface composition of the activated carbon supports, some relevant conclusions have been able to be extracted. First, when iron nitrate was used as precursor, the amount and distribution of the surface oxygen groups in the AC porous structure, as well as its higher or lower accessibility, have given place to Fe/AC catalysts with different iron dispersion and distribution in the catalyst particle. Generally, a higher content in surface oxygen groups favours the iron dispersion. When oxygen surface groups are located on the most external surface of AC support, is favoured that iron species were located in the most external catalyst surface like an egg-shell distribution. All of that is indicative of some important interactions between iron species and surface oxygen groups during catalyst preparation steps. Moreover, this precursor introduces the advantage to generate a higher amount of oxygen surface groups in the final catalyst, which inhibit the ineffective hydrogen peroxide decomposition on the AC surface. On the contrary, homogeneous distribution of Fe with higher iron dispersions were always obtained to use iron

pentacarbonyl as precursor, independently of oxygen surface groups content. All of that indicates that metallic iron has not strong interaction with oxygen from the AC support. Although suitable activity was found with these catalysts, lower stability was always addressed compared with the iron nitrate catalysts.

From the study of iron catalyst content and final calcination temperature can be extracted that catalyst with 2 wt. % of iron has improved TOC removal leading to a better efficiency on the use of H_2O_2 along phenol oxidation as a consequence of higher Fe dispersion. On the other hand, increasing calcination temperature catalysts were somewhat more active and stable. Moreover, introducing the iron active phase in successive steps a significant increase in stability was found, as a consequence of new oxygen groups formed during the first step of impregnation and the subsequent heat treatment in air atmosphere.

It is undoubted the significance of hydrogen peroxide decomposition in this studied AOPs, given that is the oxidant driving force to phenol removal. The study of the efficiency of the iron-activated carbon supported catalysts (Fe/AC), and their corresponding supports (AC), towards $\cdot\text{OH}$ generation in the H_2O_2 decomposition have been carried out to understand the role of AC support and iron active phase in the CWPO of phenol. Quenching experiments with methanol, a strong competitor for reactions with hydroxyl radicals in the solution phase, has confirmed the efficiency of $\cdot\text{OH}$ production. From the oxygen formed, with or without methanol, can be calculated the yield of the reaction to hydroxyl radicals by difference.

Although AC support catalyzes H_2O_2 decomposition, most of the hydrogen peroxide goes towards water and oxygen. So, in Fe/AC catalysts it could be possible the existence of at least two types of active sites for H_2O_2 decomposition reaction scheme: ones from AC sites, which can produce the loss of H_2O_2 towards water and oxygen, and other iron sites capable to produce $\cdot\text{OH}$ radicals that oxidized organic matter.

Iron introduction enhanced in all cases the formation of hydroxyl radical yield. In this line, a higher oxidized surface of the catalysts can give place to a decrease of inefficient H_2O_2 decomposition rate towards water and oxygen in the AC surface, and iron located on the most external catalyst surface or with higher dispersion has favoured hydrogen peroxide decomposition to $\cdot\text{OH}$ formation. These two effects have improved $\cdot\text{OH}$ production yield, which is translated to better activity and efficiency in the CWPO process.

Nevertheless, the organic compound to be oxidized plays an important role in the CWPO process. Oxygen evolution along CWPO of phenol was also studied, obtaining a higher efficiency in the use of hydrogen peroxide decomposition in the presence of phenol respect with methanol runs. An improved efficiency in the use of H_2O_2 in phenol oxidation is due, on one hand, as a consequence of phenol adsorption onto the catalyst surface which minimizes inefficient hydrogen peroxide decomposition on AC surface and, on the other hand, the presence of p-benzoquinone/hydroquinone aromatic intermediates along phenol oxidation reaction can favor the reduction of Fe(III) to Fe(II) species on the catalyst surface that are the responsible active sites of $\cdot\text{OH}$ formation.

From the activity and stability results, a Fe/AC catalysts with 2 wt. % prepared by incipient impregnation in successive steps from iron nitrate salt in aqueous solution, and heat-treatment at 250°C in air atmosphere, has been selected as the best catalytic system because of it has presented the best performance in the overall process of catalytic wet peroxide oxidation of phenol at the mild conditions studied in this work. A total conversion of phenol with an 85% of TOC removal, and 60% of final mineralization, with a very similar yield of H_2O_2 to hydroxyl radicals (55 %) was achieved with this Fe/AC catalyst in discontinuous regime.

The best Fe/AC catalyst was studied in a continuous stirred tank reactor with $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol, and $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 , corresponding to theoretical stoichiometric amount to completely oxidize phenol to CO_2 and H_2O , at atmospheric pressure and 50°C . Steady state was arisen around 40 h, where the selected catalyst lost almost 40 wt. % of iron active phase. Adsorption equilibrium state was reached at the same time. After that, this activated carbon Fe supported catalyst presented a continuous catalytic activity during at least 140 h. Some modifications in catalyst properties were found after phenol oxidation process. Lower surface area and total pore volume were mainly found as a consequence of organic matter adsorbed onto the catalyst surface, besides iron loss to the reaction medium by means of lixiviation phenomenon.

The overall phenol oxidation process is defined by the following reaction scheme: H_2O_2 decomposition can give place to water and oxygen, and also be decomposed to give hydroxyl radicals which attack the adsorbed phenol or that is filling catalyst pore volume to give the first oxidation intermediates such as catechol, p-benzoquinone and hydroquinone, which underwent further oxidation to yield organic acids, such as maleic, oxalic, formic and acetic, which were

finally mineralized in different degrees. Among the organic acids, oxalic deserves a particular attention because it is one of the main responsible of iron leaching from Fe-based catalysts, and join to acetic are refractory to oxidation by this CWPO process.

Finally, a kinetic study in continuous stirred tank with the selected Fe/AC catalyst was carried out. The influence of the following operation variables was analyzed: catalyst weight (0.5-4 g with particle size 63-100 μm), initial H_2O_2 concentration (250-1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), initial phenol concentration (100-200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and operation temperature (50-90° C). All these operating variables were studied by varying space time, W/Q , from 50 to 3700 $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$.

From preliminary runs were selected the more adequate stirring velocity (650 rpm) and powdered iron-activated carbon catalysts ($d_p = 63\text{-}100\ \mu\text{m}$) to be sure to work in chemical control regime. Phenol oxidation took only place in heterogeneous phase without any significant homogeneous contribution at the studied operating conditions.

Different reaction schemes were postulated to describe the behavior of the selected catalyst to treat an effluent with 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol. To explain global hydrogen peroxide rate have been taken into account as H_2O_2 decomposition to water and oxygen, as $\cdot\text{OH}$ generation, setting out a potential kinetic model of first order respect to hydrogen peroxide concentration. Phenol evolution was analyzed considering its removal and its mineralization to CO_2 and H_2O , taking into account refractory compounds to the studied CWPO process. Phenol and TOC evolution can be explained by empirical potential equations, where an order of reaction lower than one for hydrogen peroxide was obtained in all cases. On the other hand, a mechanistic Eley-Rideal-type model has been proposed for phenol elimination and mineralization; witch considers hydrogen peroxide adsorption to give place hydroxyl radicals that attack dissolved organic matter. This model describes frankly well the experimental results and let us hypothesizes about the elemental steps that occur during the overall process of phenol oxidation.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más necesarios para la vida, además de ser fundamental en el desarrollo de la civilización, tanto a nivel social como industrial. Pese a su aparente abundancia, la disponibilidad de agua en el mundo disminuye y las previsiones apuntan a que esta tendencia se agudizará en el futuro. En el siglo XXI denominado “*siglo del agua*”, alrededor de unos 2000 millones de habitantes se enfrentarán a graves problemas de escasez como consecuencia de la pérdida del equilibrio entre la cantidad de agua disponible y su demanda. Este desequilibrio se debe, a grandes rasgos, al gran crecimiento demográfico y desarrollo industrial, unido a los problemas de contaminación atmosférica, calentamiento global y a las diferencias en cuanto a la distribución de las lluvias en el mundo.

1.1. ESTADO ACTUAL DEL AGUA

A pesar del hecho de que la mayoría de la superficie del planeta se encuentra cubierta de agua, sólo una pequeña cantidad está disponible para su empleo. Mientras que casi el 97,5% del agua total es oceánica y, por tanto, no es apta para beber, ni para el riego ni para usos industriales, el 2,5% restante es agua dulce [1,2], como queda reflejado en la Figura 1.1, donde se representa la distribución global del agua en la Tierra.

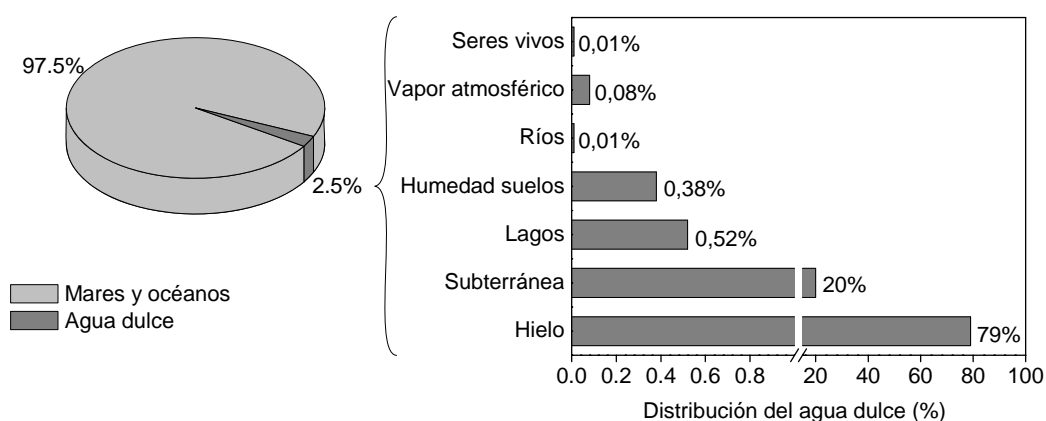


Figura 1.1. Distribución del agua del planeta [1]

De acuerdo con la Comisión Europea, aunque menos del 1% del agua del planeta está disponible para el consumo humano, se trata, no obstante, de un enorme volumen. En otros términos, se estima que unos 9000 km³ de agua de los 41000 km³ que mueve anualmente el ciclo del agua, son aprovechables y pueden ser considerados como un recurso renovable.

Sin embargo, aunque la Unión Europea en la Directiva marco de actuación en el ámbito de la política del agua, establece que ésta no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que conservar, defender y tratar como tal [3], la falta de agua es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta actualmente la población mundial y, según la UNESCO, se espera que la demanda de este elemento en el año 2025 sea un 56% superior al suministro actual [4].

Estos problemas de escasez vienen determinados por diversos factores. Por un lado, la

disponibilidad de agua de calidad no es la misma en todas partes, ya que su distribución no es homogénea como tampoco lo es el sistema de lluvias en la Tierra. Este factor se ve agravado hoy en día por el efecto del calentamiento global, proceso que se prevé que originará graves problemas de sequía en amplias zonas del planeta [5]. Por otro lado, el desarrollo demográfico e industrial de los últimos siglos ha incrementado el uso indiscriminado de los recursos naturales hasta niveles insostenibles. En el caso del agua como materia prima, el alto consumo por parte del hombre para actividades industriales, agrícolas y uso doméstico, está dando lugar, cada vez en mayor medida, a elevados volúmenes de aguas residuales contaminadas [6].

Sin embargo, la constante presión que supone el crecimiento de la demanda de agua de buena calidad requiere proteger las aguas tanto en términos cualitativos como cuantitativos. Aunque durante muchos años la gestión de este recurso no ha sido tan eficaz, se están produciendo ahora cambios que permiten vislumbrar un futuro en el que la demanda se ajuste a una oferta limitada. Se está empezando a asumir una idea clave para el nuevo enfoque de la gestión hídrica, la de considerar el problema de forma global, lo que se denomina “*ciclo integral del agua*”. Ya no se debe pensar en la captación como algo separado de la potabilización y la depuración. Si el agua residual se limpia y se purifica suficientemente se convierte en agua regenerada, que puede y debe ser de nuevo utilizada regresando de este modo al punto inicial del ciclo. No se trata ya de buscar nuevas fuentes de agua, sino de recuperar la que se malgasta, regenerar la que se contamina y reutilizarla [7].

1.2. CONTAMINACIÓN HÍDRICA

La utilización del agua para cualquier uso introduce ciertas modificaciones en su calidad inicial. Estas alteraciones pueden llegar a ser muy graves cuando se trata de procesos industriales en los que el agua termine cargada de contaminantes tóxicos. En este caso, el agua pierde su calidad de origen y puede quedar degradada de forma que ya no sea apta para ningún otro uso posterior.

La contaminación del medio hídrico se puede clasificar según su origen en:

- *Contaminación natural*: consiste en la presencia de determinadas sustancias en el agua sin que intervenga la acción humana como pueden ser partículas sólidas o gases

atmosféricos, etc. Todos estos residuos son eliminados en su mayoría por efecto de la capacidad autodepurativa del ciclo del agua.

- *Contaminación de origen doméstico:* producida por las aguas residuales generadas en los núcleos de población. En general, este tipo de aguas suelen ser biodegradables, sin embargo, cada vez son más frecuentes en su composición la presencia de productos químicos como productos de limpieza (lejías y detergentes), fármacos o cosméticos que dificultan los tratamientos convencionales de depuración.
- *Contaminación de origen industrial:* produce un mayor grado de impacto medioambiental debido a la introducción de una gran variedad de sustancias tóxicas que pueden originar vertidos acuosos contaminados con materia orgánica, metales pesados, radiactividad, aceites, grasas, ácidos, bases, temperatura extrema, etc. Entre las industrias más contaminantes destacan las petroquímicas, energéticas, papeleras, metalúrgicas, alimentarias, textiles y mineras.
- *Contaminación de origen agrícola y ganadero:* incluye la contaminación por el uso de fertilizantes y pesticidas, purines de animales estabulados y otros residuos agrícolas. Estas sustancias son arrastradas por el agua de lluvia y riego, movilizándose consigo desde sales compuestas de nitrógeno, fósforo y azufre hasta trazas de otros compuestos tóxicos, como por ejemplo los organoclorados. El gran contenido en nutrientes de esta agua contaminada es la principal causa de eutrofización de las aguas superficiales y pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas por infiltración en el subsuelo.

En cifras reales, el 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y ganadero y un 11% al gasto doméstico, según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo. El sector productor no sólo es el que más consume, también es el que más contamina. Así, más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles [8].

Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la

reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo, y más aún en países con problemas de escasez de recursos hídricos como es el caso de España, la nación europea con mayor déficit hídrico [8,9].

1.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Se consideran aguas residuales industriales a las que proceden de cualquier actividad industrial, en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice agua, de manera que se incluyen los líquidos residuales, las aguas de proceso y las aguas de drenaje.

Los líquidos residuales derivan directamente de la fabricación de todo tipo de productos y suelen estar constituidos por disoluciones acuosas de distinta concentración de los productos utilizados. Por otro lado, las aguas residuales de proceso se generan por el empleo del agua como medio de transporte, lavado, refrigeración directa, etc. La contaminación de estos efluentes residuales proviene del contacto con los productos de fabricación o los líquidos residuales. Por último, las aguas de drenaje proceden principalmente del agua de lluvia. Su contaminación suele ser muy baja y procede de zonas de almacenamiento de productos al aire libre, derrames de productos en zonas a la intemperie, etc.

A grandes rasgos, las industrias podrían clasificarse en cinco grandes grupos según sus vertidos acuosos:

- Industrias con efluentes principalmente orgánicos como son las papeleras, azucareras, conserveras, mataderos, industrias de curtido, lavanderías, producción de alimentos, farmacéutica.
- Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos, como las refinerías y petroquímicas, coquerías, industria química de base, producción de fertilizantes y la industria textil.
- Industrias con efluentes principalmente inorgánicos como algunas industrias químicas de base, industrias de limpieza y recubrimiento de metales, explotaciones mineras y salinas.

- Industrias con efluentes con materia en suspensión: lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de minerales, laminación y colada.
- Industrias con efluentes de refrigeración: centrales térmicas y nucleares, fundamentalmente.

Dada la heterogeneidad en las actividades industriales, sus aguas residuales presentan una composición muy variable dependiendo del tipo de industria, de los ciclos de producción de la misma, de modo que las fluctuaciones del caudal de vertido serán, en muchas ocasiones, impredecibles. De este modo, aunque los vertidos industriales producen generalmente un menor volumen de agua residual que los urbanos, sus características provocan efectos más dañinos ya que, en ocasiones se trata de vertidos con componentes peligrosos, tóxicos y/o bioacumulables. Todos estos factores hacen que estas aguas residuales demanden un tratamiento previo hasta disminuir la concentración de contaminantes a un nivel asimilable por la red de saneamiento municipal, antes de su vertido o reutilización [8].

Debido a las características de este tipo de vertidos, la vigilancia de los índices de contaminación convencionales, como demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos en suspensión, microorganismos patógenos y nutrientes, ha dado paso en los últimos años a la consideración adicional de contaminantes específicos, entre los que destacan pesticidas, compuestos fenólicos, derivados halogenados y metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevado carácter tóxico, problema fundamental en el ámbito de los efluentes industriales procedentes del sector químico.

1.2.2. EL FENOL COMO CONTAMINANTE MODELO

Un caso concreto de contaminación de las aguas industriales está constituido por los efluentes de muchas industrias químicas que, en ocasiones, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja como para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente alta como para constituir una fuente de contaminación importante [10]. Entre estos compuestos orgánicos, el fenol ha sido ampliamente estudiado porque se encuentra presente en los efluentes de numerosas industrias, es tóxico a bajos niveles de concentración y su vertido puede dar lugar a la formación de otros compuestos sustituidos muy peligrosos y

dañinos para el medio ambiente [11].

En concreto, el fenol está formado por un anillo bencénico sustituido con un grupo alcohol. A temperatura ambiente es cristalino e incoloro, altamente soluble en disolventes orgánicos, y soluble en agua hasta concentraciones de $83 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, tóxico y con un olor fuerte y desagradable [11,12]. La presencia de compuestos fenólicos en el agua es perjudicial tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Tardarían en evaporarse totalmente del agua una media de 88 días sin intervención biológica y son extremadamente tóxicos para la vida acuática [13]. Por otro lado, el fenol se adsorbe rápidamente por la piel y causa irritación de las mucosas. La exposición prolongada a compuestos fenólicos paraliza el sistema nervioso central y produce lesiones renales y pulmonares en los seres vivos [14], y diversos estudios afirman que el fenol ejerce efectos teratógenos y activadores del cáncer [15].

Además de los efectos nocivos que posee el propio fenol, es muy importante la formación de sus derivados que pueden llegar a ser altamente tóxicos. Los más importantes se forman por sustituciones en la molécula de fenol con grupos clorados o que contienen nitrógeno, incrementándose de este modo su toxicidad con el número de sustituyentes que se incorporan. Una idea del grado de toxicidad de estos compuestos es que algunos de ellos aparecen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de la unión Europea [16] y están registrados por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), junto con el fenol, como contaminantes no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad [17].

Entre las fuentes industriales más importantes de contaminación por fenoles se encuentran los hornos de coque ($28\text{-}3900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), refinerías de petróleo ($6\text{-}500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), industria petroquímica ($2,8\text{-}1220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), procesado del carbón ($9\text{-}6800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y otras industrias como la farmacéutica, producción de plásticos y pinturas, vinícola, industria del corcho y papeleras ($0,1\text{-}1600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [18]. En concreto, según el *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*, en España hay en torno a 37 complejos industriales que emiten fenol al agua de manera directa e indirecta, que en el año 2006 vertieron un total de 17,03 t de fenoles [19]. En la Figura 1.2 se ha representado la distribución de industrias, por sector, que han emitido fenoles al agua en el año 2006.

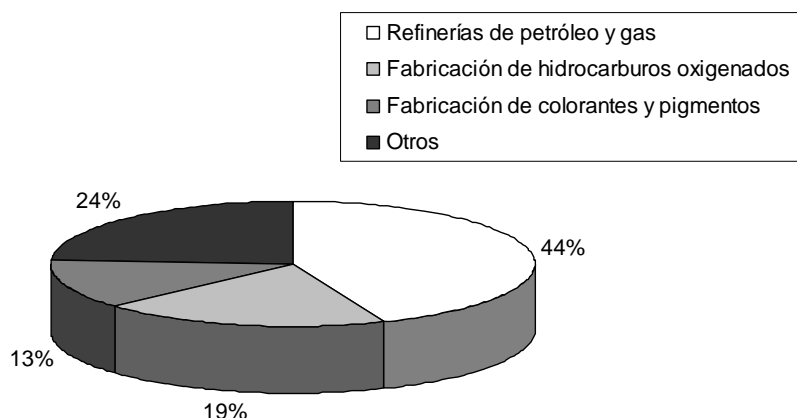


Figura 1.2. Emisiones de compuestos fenólicos al agua en España (2006) [19]

El análisis de estas cifras permite hacerse una idea de la relevancia actual de este tipo de contaminantes y de la necesidad de su tratamiento.

De manera que, por su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad, y por su presencia en los efluentes de numerosas industrias, es por lo que el fenol ha sido ampliamente utilizado como compuesto modelo representativo de la contaminación de aguas residuales por materia orgánica, existiendo numerosos trabajos científicos sobre su tratamiento y destrucción, recientemente revisados por G. Busca *et al.* en 2008 [11].

1.2.3. MARCO LEGAL

A raíz de los problemas de escasez de agua de calidad se está creando la necesidad de disponer de tratamientos muy eficientes para purificar y reciclar efluentes residuales de distintos orígenes. En este aspecto, la legislación existente en materia de contaminación de aguas exige tratamientos efectivos para retirar los contaminantes del agua antes de su vertido final o, en su defecto, convertirlos en productos inocuos para el medio ambiente.

Las normativas europeas relativas a las aguas se refieren fundamentalmente a la gestión y a la calidad de las mismas. La Directiva Marco de Aguas 2000/60/CE [3], completada y modificada por la Directiva 2006/11/CE [20], supone un gran avance en este campo y pretende

establecer el marco legislativo básico en contaminación de aguas para todos los Estados Miembros de la Unión. Esta directiva deroga otras obsoletas y unifica normativas que, hasta su aprobación, estaban dispersas. La lista de sustancias prioritarias, aprobada por la Decisión N° 2455/2001/CE [16] completada posteriormente [20], forma parte del anexo X de esta directiva y establece una lista de sustancias que deben ser tratadas e incluidas en las políticas de vertidos.

Los distintos avances en las tecnologías de tratamiento y purificación de aguas están repercutiendo en la implantación de legislaciones cada vez más restrictivas. Las leyes estatales y autonómicas españolas, sobre vertidos de aguas residuales industriales, se sitúan en el marco de la Directiva 91/271/CE del 21 de mayo [21], relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, que señala la necesidad de que los vertidos industriales que entren en los sistemas colectores e instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, sean objeto de un tratamiento previo para garantizar que no provoquen efectos nocivos sobre las personas y el medio ambiente. De este modo, el Real Decreto Legislativo 1/2001 de Aguas [22] constituye el pilar sobre el que se asienta todo el régimen legal español en materia de contaminación de aguas y tiene como objeto la regulación del dominio público hidráulico, del uso del agua, otorgando la propiedad de las aguas continentales al Estado, y del ejercicio de las competencias atribuidas al Estado en las materias relacionadas con dicho dominio. Asimismo, recientemente la Ley 26/2007 [23], de Responsabilidad Medioambiental, regula la responsabilidad de los operadores que desempeñen una actividad económica o profesional, para prevenir, evitar y reparar los daños medioambientales, según el principio de que “quien contamina paga”, y el Real Decreto 1620/2007, regula el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas del país [24].

La *lista negra* elaborada por la comisión de la Unión Europea para el medio ambiente en 1992, y que se encuentra en continua actualización con la introducción de nuevos contaminantes [16], incluye una serie de sustancias escogidas por su toxicidad, persistencia y bioacumulación. Entre ellas, además del fenol es destacable la gran variedad de sustancias derivadas de este compuesto, como los clorofenoles o nitrofenoles. De forma similar, la EPA publica desde hace dos décadas los contaminantes tóxicos, denominados contaminantes prioritarios del agua, que son de obligada eliminación si sobrepasan unos niveles máximos de concentración [17].

En Alemania, por ejemplo, el fenol se encuadra en el grupo de sustancias clasificadas como “amenaza para el agua-clase 2” debido a sus efectos nocivos en este medio. Dada su

elevada toxicidad, las normativas y regulaciones vigentes para su control son generalmente muy severas. Así por ejemplo, el límite permitido de fenol en los efluentes líquidos industriales previamente tratados en diversos países de Europa es del orden de $0,1-5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [25]. En concreto, en la Comunidad de Madrid, según la Ley 10/1993 [26] sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento y Tratamiento, el límite permitido para el vertido de fenoles es de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

Los sistemas de depuración de aguas residuales consisten en una serie de procedimientos que tratan de devolver al medio natural el agua con unas características físicas, químicas y biológicas lo más parecidas a su estado natural. A continuación se resumen de forma general los tratamientos convencionales de aguas y algunos de los tratamientos más avanzados desarrollados para cubrir necesidades más específicas.

1.3.1. MÉTODOS CONVENCIONALES

Los métodos de depuración de aguas residuales empezaron a desarrollarse ante la necesidad de velar por la salud pública y evitar las condiciones adversas provocadas por la descarga del agua residual al medio ambiente. Actualmente, las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR) purifican prácticamente la totalidad de los vertidos líquidos urbanos en los países de la Unión Europea. Suelen disponer de distintas etapas de tratamiento comenzando por **pretratamientos** físicos, en los que se separan los sólidos de mayor tamaño; tratamientos **primarios**, que se basan fundamentalmente en provocar la coagulación y floculación de materia en suspensión para su posterior decantación; tratamientos biológicos o **secundarios**, donde se engloban todos los procesos de digestión aeróbica o anaeróbica de la materia orgánica del efluente y, por último, en determinadas ocasiones tratamientos **terciarios**, los cuales tienen como objetivo la eliminación de la materia orgánica u otros contaminantes que permanecen en el agua residual tras los procesos convencionales anteriores [27].

Sin embargo, las características particulares de las aguas industriales, por la heterogeneidad de sus vertidos y la toxicidad de muchos de ellos, hace necesaria su gestión por separado empleando tratamientos específicos en función del tipo y carga de contaminante,

puesto que un tratamiento biológico convencional solo es aconsejable cuando el efluente acuoso presenta una DQO inferior a $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [28]. Por ello, es necesario aplicar tratamientos específicos para la transformación de los contaminantes de este tipo de efluentes, o su separación y posterior eliminación, que estarían enmarcados dentro del grupo de los denominados tratamientos terciarios. Existe una amplia gama de tratamientos biológicos, físicos, químicos o combinaciones de ellos diseñados para este propósito, pero cada técnica tiene sus limitaciones en cuanto a su potencial aplicación, efectividad diversa y un coste que suele ir en relación directa con la efectividad.

Además, según el tipo y concentración de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales industriales, se pueden encontrar desde efluentes altamente tóxicos hasta aquellos con una lenta biodegradabilidad, como es el caso de algunos compuestos aromáticos y halogenados. Este tipo de compuestos, también denominados “contaminantes refractarios”, entre los que se encuentran el fenol y sus derivados, se caracterizan por su resistencia a la biodegradación dependiendo de su concentración y su elevada toxicidad. Por tanto, este tipo de contaminantes no siempre pueden ser sometidos de forma eficaz al tratamiento biológico convencional de una EDAR, por ejemplo el fenol se comporta como un bactericida en concentraciones superiores a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [29]. En este caso, estos vertidos son especialmente dañinos pues repercuten sobre la flora microbiana de las plantas tradicionales de tratamiento biológico, actuando como inhibidores y afectando al funcionamiento de las mismas.

1.3.2. TRATAMIENTOS AVANZADOS

Hoy en día existen distintos procesos y tecnologías alternativas y avanzadas para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos altamente tóxicos, refractarios y difícilmente biodegradables, bien para eliminarlos, o bien para reducir su toxicidad y contenido de materia orgánica como tratamiento previo, donde se transformen en compuestos más fácilmente biodegradables por un posterior tratamiento biológico final.

Los procesos que se emplean normalmente para la eliminación o reducción de este tipo de contaminantes pueden ser no destructivos, que suponen simplemente la transferencia del contaminante del agua residual a otro medio, y métodos destructivos que implican la transformación del contaminante en otros compuestos inocuos.

1.3.2.1. TRATAMIENTOS NO DESTRUCTIVOS

Entre los procesos no destructivos destacan la adsorción, la desorción o stripping, extracción en fase líquida con disolventes y la tecnología de membranas.

La **adsorción física** se lleva a cabo empleando carbones activos, arcillas o resinas poliméricas como adsorbentes, es decir, materiales que tengan la capacidad de adsorber en su superficie gran variedad de moléculas orgánicas [30]. Estos tratamientos están limitados a corrientes acuosas no muy concentradas, con DQO inferiores a $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Estos procesos presentan serios inconvenientes desde el punto de vista de los residuos finales generados, por lo que la clave de la economía del proceso radica en la posibilidad de la regeneración y la reutilización del adsorbente.

La **desorción o stripping** consiste en el arrastre de compuestos orgánicos volátiles de las aguas mediante una corriente de aire. Este proceso ha sido ampliamente utilizado para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles disueltos en aguas residuales industriales, potabilización y tratamiento de aguas subterráneas [31]. Se genera una corriente gaseosa residual que debe tratarse antes de su emisión a la atmósfera. En este sentido, la combinación del arrastre con aire y la adsorción en fase gas constituye una solución que, en no pocos casos, resulta mejor que la adsorción directa en fase líquida.

La **extracción en fase líquida** es un método económico y relativamente eficaz cuando la concentración de contaminantes es elevada. Se ha utilizado con éxito para la eliminación de fenol de aguas residuales de la industria de gasificación del carbón [32] y otras [33]. Sin embargo, las pérdidas de disolvente pueden crear un problema de contaminación adicional.

Las **membranas** son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado y otro concentrado en el contaminante. Su aplicación depende del tipo de membrana utilizada y uno de sus principales problemas es el ensuciamiento. Entre los procesos existentes, la nanofiltración y la ósmosis inversa han resultado viables para la eliminación de contaminantes orgánicos hasta niveles traza en aguas purificadas [34] y su

combinación con procesos de oxidación puede ser un proceso eficiente para la eliminación de este tipo de contaminantes [35].

1.3.2.2. TRATAMIENTOS DESTRUCTIVOS

Los tratamientos destructivos pueden dividirse a su vez en tratamientos de reducción y de oxidación química.

❖ Tratamientos de reducción

Los tratamientos de reducción que se han aplicado para la eliminación de contaminantes en aguas son fundamentalmente la **hidrodehalogenación**, en particular la hidrodecloración, y la **hidrodesnitrificación**, esta última para la reducción de nitratos.

La **hidrodecloración** consiste en la ruptura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica clorada mediante su hidrogenación, convirtiéndola en los correspondientes compuestos orgánicos sin cloro, el cual se elimina como HCl. Este tratamiento ha resultado muy eficiente para la transformación de los orgánicos clorados en otros compuestos más inocuos o que puedan ser eliminados por otros tratamientos [36,37]. Además, frente a la oxidación presenta la ventaja de no generar compuestos clorados parcialmente oxidados, como dioxinas y furanos, altamente tóxicos [37,38].

❖ Tratamientos de oxidación química

Entre los tratamientos destructivos de oxidación destacan la incineración, oxidación húmeda y oxidación húmeda catalítica, la oxidación en condiciones supercríticas y la oxidación avanzada.

El proceso de **incineración** es una técnica convencional del tratamiento de lodos [39]. Suele ser aplicable al tratamiento de corrientes acuosas de caudales bajos o medios (inferior a 1 m³·h) y con alta carga orgánica, del orden de DQO superior a 100 g·L⁻¹ o carga de carbono orgánico total (COT) de 1000 mg·L⁻¹, ya que en otras condiciones el coste energético del proceso sería muy elevado y, por tanto, no rentable.

La **oxidación húmeda** (WAO, Wet Air Oxidation) es un proceso de oxidación de la materia orgánica presente en el agua empleando una fuente de oxígeno en fase gas, normalmente aire u oxígeno molecular, a altas temperaturas comprendidas entre 200° C y la temperatura crítica del agua, 374° C. La presión de operación suele estar comprendida entre 70-200 atm, siendo la presión crítica del agua, 221 atm, la máxima que puede emplearse [36]. En estas condiciones de presión se incrementa la solubilidad del oxígeno en el agua y muchos de los contaminantes pueden ser oxidados. El proceso se emplea cuando las concentraciones de materia orgánica a tratar son relativamente elevadas, pero no lo suficiente como para que la incineración sea viable, y puede automantenerse térmicamente cuando la DQO del efluente supera los 20 g·L⁻¹ [36]. Sin embargo, el tratamiento es bastante caro debido a las condiciones extremas de presión y temperatura que tienen que soportar los equipos.

Para contrarrestar los inconvenientes de la oxidación húmeda se han desarrollado los procesos de **oxidación húmeda catalítica** (CWAO, Catalytic Wet Air Oxidation), en los que empleando distintos catalizadores se consigue aumentar la velocidad de reacción del proceso, operando en condiciones más suaves de presión y temperatura. Esta tecnología ha sido ampliamente estudiada para la eliminación de diversos contaminantes orgánicos, entre ellos el fenol y compuestos fenólicos, objeto de estudio del presente trabajo [40,41].

La **oxidación en condiciones supercríticas** (SCWO, Supercritical Water Oxidation) se basa en la destrucción de los contaminantes orgánicos en las condiciones de agua supercrítica, es decir, temperatura mayor de 374° C y más de 221 atm de presión, usualmente alrededor de 650° C y 250 atm [36,42]. El método es económicamente competitivo con concentraciones de materia orgánica moderadas, para favorecer la autosostenibilidad térmica. Su ventaja frente a la oxidación húmeda es que alcanza la oxidación completa de los contaminantes en poco tiempo, sin embargo, supone un alto coste operar a tan alta presión y temperatura. La utilización de catalizadores ha dado lugar también a una mejora en la eficiencia del proceso disminuyendo las condiciones tan severas de operación [43,44].

Los **procesos de oxidación avanzada** (AOPs, Advanced Oxidation Processes) están basados en procesos fisicoquímicos, catalíticos y no catalíticos, capaces de generar radicales hidroxilo en el medio de reacción, especies altamente inestables que reaccionan oxidando la materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura [45]. Los AOPs son aplicables a aguas residuales con concentraciones moderadas de contaminantes orgánicos debido a los

costes asociados a las fuentes utilizadas para producir los radicales hidroxilos (O_3 , H_2O_2 , UV, etc.). El trabajo de investigación presentado en esta Tesis Doctoral se enmarca dentro de los AOPs, tratados más detalladamente en el siguiente apartado.

El objetivo final de todos estos tratamientos es siempre la mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la mineralización total puede resultar excesivamente cara, por ello se considera como una alternativa altamente rentable y eficaz, realizar la oxidación parcial de la materia orgánica hasta compuestos que sean fácilmente biodegradables por un tratamiento biológico posterior [46,47,48,49].

En la Figura 1.3 se muestran de forma cualitativa los intervalos de aplicación aproximados más apropiados, en cuanto a caudal y carga orgánica, para cada uno de los tratamientos de oxidación citados, en comparación con los tratamientos de oxidación biológica, solamente aplicables si el efluente a tratar es biodegradable y no tóxico para los microorganismos utilizados.

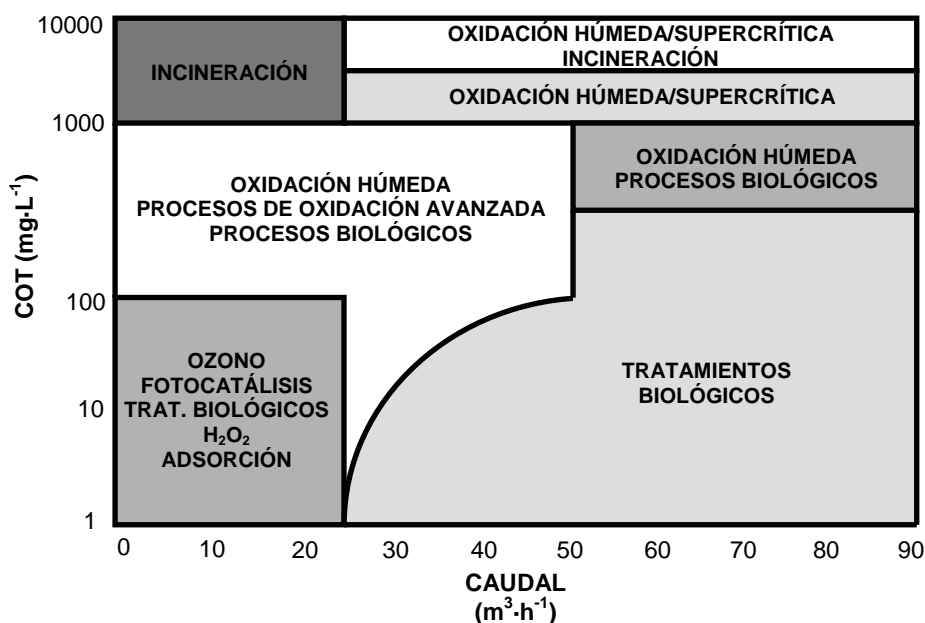


Figura 1.3. Intervalos de aplicación de tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos, parcialmente modificado de la referencia [50]

Por tanto, para seleccionar el tipo de tratamiento más adecuado para un efluente concreto habrá que tener en cuenta distintos factores como el caudal, tipo y concentración de contaminantes del efluente a tratar, los parámetros de calidad exigidos antes de su vertido final al sistema de tratamiento integral y, por otro lado, la disponibilidad y costes finales totales de los diferentes tratamientos posibles.

1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidades suficientes para purificar el agua contaminada, fueron definidos por Glaze en 1987 [45] como "*Procesos de oxidación avanzada*", de la terminología inglesa Advanced Oxidation Processes (AOPs). En ellos se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) da lugar a la oxidación de la materia orgánica.

El radical hidroxilo es una especie con un alto poder oxidante (2,80 V), más alto que muchos de los oxidantes convencionalmente utilizados como el ozono (2,07 V) o el peróxido de hidrógeno (1,77 V) [51] y reacciona con la materia orgánica a velocidades muy altas ($k=10^8\text{-}10^{10}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [52]. Otra de sus características es su baja selectividad, que representa una propiedad muy importante en el tratamiento de aguas residuales [53]. Esta ventaja puede llegar a convertirse en un inconveniente si los radicales $\bullet\text{OH}$ reaccionan con especies no contaminantes frecuentemente presentes en el agua, como bicarbonatos [54].

Los compuestos que pueden ser oxidados mediante el radical $\bullet\text{OH}$ y que, por tanto, son susceptibles de ser tratados mediante AOPs son muchos y muy variados [55]. En la Tabla 1.1 se muestran algunos de estos compuestos tipo, sin embargo, otros compuestos más sencillos como el ácido oxálico o el acético, son refractarios a este tratamiento [55].

Los radicales hidroxilo pueden oxidar la materia orgánica mediante dos vías, dependiendo de la naturaleza de los contaminantes: eliminación radicalica de átomos de hidrógeno [56] y adición del $\bullet\text{OH}$ a un compuesto insaturado, alifático o aromático [57].

Tabla 1.1. Compuestos orgánicos oxidables mediante $\bullet\text{OH}$ [55]

TIPO	COMPUESTOS
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Bencílico, terc-butílico, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propendiol
Aldehídos	Acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, tricloroacetaldehído, glioxal, isobutiraldehído
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, fenol, mono-, di-, tri-clorofenol, p-nitrofenol, hidroquinona, hidroquinona, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, AEDT, propanodiamina, n-propilamina
Diazocompuestos	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metiletilcetona

Debido a su elevada reactividad, estos radicales hidroxilo son altamente inestables y, por lo tanto, deben ser generados *in situ* a través de reacciones químicas de oxidación/reducción o por medios fotoquímicos [58], aunque también pueden generarse mediante ultrasonidos, oxidación electroquímica, radiólisis γ o irradiando con haces de electrones [59].

Tabla 1.2. Clasificación de AOPs

NO FOTOQUÍMICOS	FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino [O ₃ / OH ⁻]	Fotólisis con radiación ultravioleta [UV]
Ozonización con peróxido de hidrógeno [O ₃ / H ₂ O ₂]	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ / UV]
Ozonización catalítica [O ₃ / CATALIZADOR]	Ozono y radiación ultravioleta [O ₃ / UV]
Procesos Fenton y relacionados [Fe ²⁺ /H ₂ O ₂] o [H ₂ O ₂ / CATALIZADOR SÓLIDO]	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ / O ₃ / UV]
Oxidación electroquímica / electrocatalítica	Foto-Fenton y relacionados [Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV] o [CATALIZADOR / H ₂ O ₂ / UV]
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea [CATALIZADOR / O ₂ / UV]
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	

En este sentido, la Tabla 1.2 muestra la clasificación de los AOPs en dos grandes bloques, los procesos fotoquímicos, que emplean la radiación luminosa para generar los radicales $\bullet\text{OH}$, y no fotoquímicos, donde los radicales hidroxilo se generan a través de la

transformación de especies químicas o mediante la utilización de otras fuentes de energía distintas de la luz. Además existen numerosos trabajos en la bibliografía científica que abordan la combinación de dos o más de estos procesos con lo que se consigue aumentar la velocidad de reacción [60,61,62].

Puede observarse que, además de esta clasificación en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, se podrían dividir este tipo de tratamientos en función de las especies o procesos que dan lugar a la formación de radicales hidroxilo [63]. De este modo, por un lado se encontrarían todos los procesos fotocatalíticos, por otro los procesos que utilizan otras fuentes de energía como ultrasonidos, radiólisis, etc., otros en los que los radicales $\bullet\text{OH}$ se generan a partir de la descomposición del ozono y, por último, los procesos en los que el radical oxidante se genera en la descomposición de peróxido de hidrógeno, además de los distintos tratamientos combinados.

En general, el principal inconveniente de los AOPs radica en el alto coste de sus reactivos, como el empleo de O_3 , H_2O_2 y luz UV, aunque en este último caso se reduce el coste al emplear luz solar [58]. No obstante, este hecho limita la utilización de estos procesos a efluentes con niveles de DQO relativamente bajos, menores de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ya que concentraciones mayores suponen un consumo elevado de agentes oxidantes y de energía [64]. Aun así, como ya se ha comentado, debe tenerse en cuenta que este coste se incrementa en función del grado de mineralización alcanzado, por lo que una solución muy interesante supone utilizar estos procesos para producir la oxidación parcial de los compuestos refractarios a un tratamiento biológico y transformarlos en compuestos biodegradables [47,48,49,65].

1.4.1. PROCESOS FENTON Y RELACIONADOS

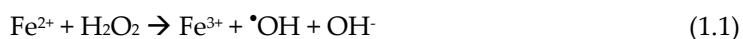
Dentro de los procesos catalíticos de oxidación avanzada, uno de los más efectivos e implantados a nivel comercial es el tratamiento con el reactivo Fenton. Estos tratamientos se caracterizan por producir radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante iones metálicos en disolución, sobre todo hierro (Proceso Fenton), o mediante un catalizador sólido. La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de los AOPs basados en la generación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno en medio acuoso mediante catálisis heterogénea y en condiciones próximas a las ambientales.

Estos tratamientos se denominan comúnmente procesos tipo Fenton Heterogéneo, o bien, procesos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) o WHPCO (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation) [66,67].

1.4.1.1. PROCESO FENTON

Este proceso tiene su origen a partir de 1894 cuando H. J. H. Fenton [68] observó que las sales de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ catalizaban la oxidación de ácido málico en presencia de H_2O_2 , aunque su aplicación en un tratamiento real de oxidación de compuestos orgánicos no comenzó hasta la década de los 60 [69].

El proceso Fenton, basado en catálisis homogénea, consiste en la adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido para promover la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en radicales $\cdot\text{OH}$ según las siguientes reacciones:



El Fe^{3+} formado, puede reaccionar con el H_2O_2 para dar Fe^{2+} , aunque la velocidad con la que se produce esta reacción es muy inferior a la anterior. La concentración de Fe^{2+} en el medio es uno de los factores controlantes del rendimiento del reactivo Fenton puesto que, en general, determina la velocidad de la reacción de oxidación, por ello la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es vital en el proceso global [70].

El sistema $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ presenta su máxima actividad catalítica a un pH óptimo alrededor de 3, que corresponde con la máxima concentración de especies activas de hierro en el medio. Un incremento o disminución de este valor del pH reduce bruscamente la actividad catalítica. Para valores más altos de pH, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que descompone el peróxido de hidrógeno a H_2O y O_2 , mientras que para valores más ácidos, la regeneración del Fe^{3+} por el H_2O_2 se ve inhibida [71]. La concentración de H_2O_2 inicial determina la extensión final de la mineralización. Se suelen emplear cantidades superiores a la relación estequiométrica, entendida como tal, la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar el contaminante orgánico totalmente a CO_2 y H_2O [72]. Sin embargo, un aumento de la misma provoca un aumento de la

velocidad de reacción hasta un punto, a partir del cual, puede incluso llegar a inhibir la oxidación de la materia orgánica debido a la recombinación de los radicales formados.

El proceso Fenton homogéneo presenta una serie de ventajas frente a otro tipo de tratamientos de aguas residuales debido, por un lado, a la abundancia y bajo coste del hierro y, por otro, a la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente. Es importante destacar el consiguiente ahorro energético que conlleva este tipo de AOPs al operar en condiciones cercanas a las atmosféricas, tanto de presión como de temperatura. No obstante, uno de los principales inconvenientes del empleo del reactivo Fenton es, además del elevado precio del agua oxigenada, la necesidad de recuperar las sales de hierro que se emplean antes del vertido final.

1.4.1.2. EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PROCESO CWPO

Algunas de las desventajas que presenta el tratamiento homogéneo con sales de hierro pueden llegar a resolverse en gran medida con el empleo de catalizadores sólidos [67], que impedirían la necesidad de eliminar los lodos de hierro en el vertido final porque el metal se encuentra anclado en la superficie del catalizador, y puede ser fácilmente recuperado al finalizar el proceso. Además el tratamiento Fenton-Heterogéneo, ofrece la posibilidad de operar en régimen continuo utilizando columnas de lecho fijo o tanques agitados, ofreciendo una mayor versatilidad a la hora de seleccionar y optimizar el sistema de reacción empleado.

Los catalizadores heterogéneos deben presentar una serie de propiedades para facilitar su aplicación. Su actividad debe ser elevada y mantenerse a lo largo del tiempo de uso, que ha de ser lo más alto posible. Además, deben presentar una buena estabilidad física, química y mecánica en las condiciones de operación [36]. Estos catalizadores suelen estar constituidos por un sólido poroso sobre el que se introduce o deposita la fase activa que promueve la descomposición del H_2O_2 en radicales hidroxilo, responsables de oxidar la materia orgánica.

En la bibliografía científica existe una amplia información sobre el uso de catalizadores heterogéneos en la oxidación de compuestos orgánicos con H_2O_2 . En la Figura 1.4 se muestra el porcentaje de trabajos científicos encontrados en la bibliografía dedicados al proceso CWPO en función del soporte utilizado, de la fase activa y del contaminante a tratar, de un total de

alrededor de 130 encontrados hasta el año 2009 [73].

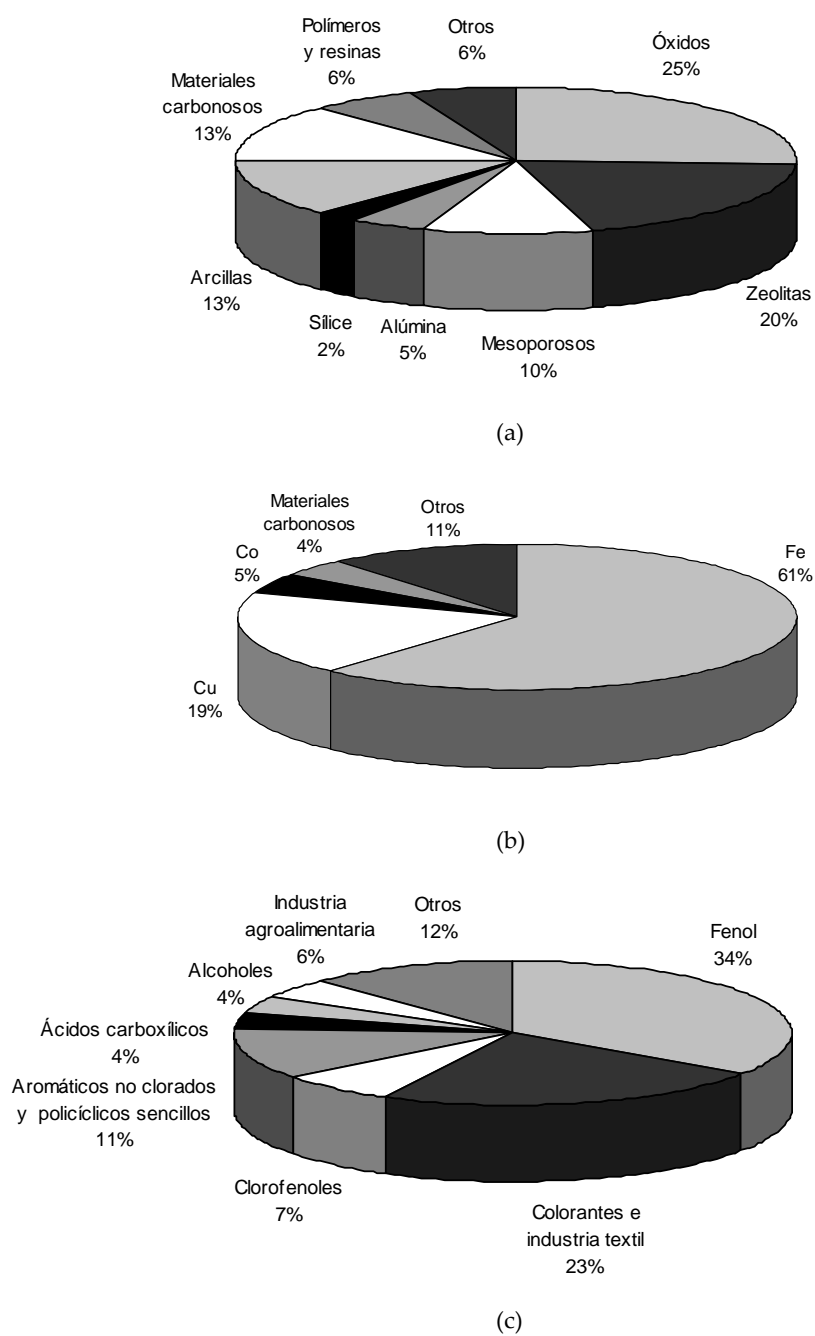


Figura 1.4. Publicaciones científicas relacionadas con el proceso CWPO: (a) en función del soporte, (b) en función de la fase activa y (c) en función del contaminante [73]

Puede observarse que los mayores esfuerzos se han centrado en la eliminación de fenol y de diversos colorantes utilizando Fe principalmente como fase activa, aunque se han empleado también otros metales de transición como Cu, Co o Mn. El 12% correspondiente a otros contaminantes se refiere principalmente a pesticidas, herbicidas y otros compuestos nitrogenados. Entre los catalizadores más utilizados destaca el empleo de óxidos de hierro y algunos óxidos mixtos, zeolitas y tamices mesoporosos y, en menor medida, arcillas, materiales carbonosos y poliméricos, sílice o alúmina.

Del análisis del estado del arte de la bibliografía científica del proceso Fenton-Heterogéneo o CWPO se clasifican a continuación, de forma resumida, los principales sistemas catalíticos estudiados según el tipo de soporte o matriz empleada y las fases activas utilizadas.

❖ Catalizadores sólidos según el soporte o matriz empleada

Metales y óxidos metálicos

Una primera aproximación a la catálisis heterogénea en la oxidación con H_2O_2 es la utilización de metales u óxidos metálicos como catalizadores. Diversos autores han encontrado que el óxido de hierro presenta actividad catalítica debido a reacciones superficiales mientras que otros aseguran que sólo se produce la oxidación de la materia orgánica cuando existen iones metálicos en disolución, actuando el sólido únicamente como una fuente continua del catalizador disuelto.

De esta forma, Zinder *et al.* en 1986 [74] encontraron que el empleo de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) dio lugar a la oxidación de la materia orgánica gracias a la generación de iones Fe^{2+} , producidos por disolución reductiva del mineral, suponiendo así un caso de catálisis homogénea. Lo mismo obtuvieron Lücking *et al.* en 1998 al oxidar 4-clorofenol con polvo de hierro metálico cuando una disminución del pH provocó un aumento de la concentración de hierro disuelto, lo que produjo la aceleración de la oxidación del 4-clorofenol [72]. Del mismo modo, en todos los casos estudiados por Lu (2000), la evolución de la reacción estuvo íntimamente relacionada con la cantidad de hierro lixiviado procedente de la goetita [75]. Chou *et al.* llegaron a conclusiones similares utilizando $\gamma\text{-FeOOH}$ para oxidar ácido benzoico, observando que aunque la catálisis heterogénea contribuía al inicio de la reacción, la contribución homogénea era muy importante a pH menores de 4,4 debido a la disolución del

hierro [76], como también han observado más recientemente Barreiro *et al.* (2007) en la oxidación de atracina en presencia de ferrihidrita a pH ácido [77].

Sin embargo, otros autores han dado evidencias acerca de la actividad catalítica sobre la superficie de este tipo de óxidos de hierro. Así, Khan y Watts (1996) observaron que la goetita en una matriz de sílice para la oxidación de percloroetileno producía más del 94% de la degradación del contaminante por catálisis heterogénea durante las primeras 24 horas [78]. Chou y Huang en otro trabajo en 1999 demostraron que a pH mayores de 6,0 la mayor parte de la oxidación de ácido benzóico tenía lugar sobre la superficie del catalizador de goetita que utilizaron [79]. Del mismo modo, H. H. Huang *et al.* estudiaron el empleo de diversos óxidos de hierro (ferrihidrita, goetita y hematita) para la oxidación de 2-clorofenol, encontrando una gran dependencia de la velocidad de oxidación con el área superficial del óxido empleado [80]. Más recientemente, Guimares *et al.* (2008) han mostrado evidencias del proceso Fenton heterogéneo en la oxidación de quinolina con goetita modificada con H_2 , a partir de estudios siguiendo la reacción mediante espectrometría de masas con ionización por electro-spray y mediante cálculos teóricos DFT [81].

Una de las principales aplicaciones de estos óxidos de hierro es la descontaminación de suelos, en los que a menudo están presentes minerales de hierro, asegurando así una fuente de hierro para la producción de radicales $\bullet OH$ a partir del H_2O_2 [82].

Por otro lado, se han empleado otros óxidos metálicos distintos del hierro u óxidos mixtos con éxito en la oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 . Así, Ovejero *et al.* [83] y Sotelo *et al.* [84] han empleado distintas perovskitas de cobre en la oxidación de fenol, obteniendo conversiones de COT del 90% y proponiendo la regeneración del catalizador por calcinación, en ambos casos observaron y analizaron la lixiviación de las especies activas. El efecto promotor del óxido de cerio empleado como soporte queda patente en el trabajo de Massa *et al.* (2008) al utilizar sistemas Fe_2O_3/CeO_2 y WO_3/CeO_2 en la oxidación catalítica de fenol a 80-100° C, obteniendo conversión completa de fenol y alrededor del 80% de mineralización [85]. Por otro lado, el grupo de L. C. A. Oliveira ha sintetizado distintos materiales basados en Nb_2O_5 -óxidos de Fe, con muy buenos resultados en la oxidación de azul de metileno [86,87], catecol y cafeína [88], observando que la síntesis de estos óxidos mixtos introducía un aumento de la superficie BET del material.

Otra tendencia actual consiste en emplear óxidos de hierro con especies de hierro reducidas, lo que da lugar a una mayor generación de radicales hidroxilo incrementando la velocidad de oxidación de la materia orgánica, según los trabajos de Moura *et al.* (2005 y 2006) [89,90], de Souza *et al.* (2007) [91] y Costa *et al.* (2008) [92].

Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la Industria Química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Su fórmula general es $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y mH_2O$, donde x , y , n , m son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y M representa un catión metálico de valencia n . Se clasifican en función de su relación Si/Al.

Una de las zeolitas más utilizadas en el tratamiento de aguas ha sido la ZSM-5, bien con Fe como fase activa [67,93,94,95,96,97,98,99,100,101,102,103,104] y en menor medida con Cu [67,97,105,106]. Esta zeolita presenta un tamaño intermedio de poro (0,5 nm) y se caracteriza por su contenido relativamente bajo en Al, con relaciones Si/Al superiores a 15.

Entre los resultados más relevantes empleando Fe como fase activa en la oxidación de fenol, Fajerwerger *et al.* (2000) observaron que una relación H_2O_2 /fenol menor a la estequiométrica dio lugar a la aparición de polihidroxibencenos en disolución al final de la reacción, sin embargo, aumentando la relación H_2O_2 /fenol a 1,5 veces la estequiométrica las concentraciones de estas especies fueron ya muy bajas, quedando en disolución únicamente ácidos de cadena corta [95]. Analizaron también la influencia de la temperatura entre 50-97° C, observando un aumento en la velocidad de desaparición del fenol y de intermedios formados al aumentar la misma, y consiguiéndose la eliminación total de fenol y de los intermedios aromáticos a 90° C en las condiciones de reacción empleadas ($COT_0 = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $470 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador, pH = 5, 1,5 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2 y 360 min de reacción).

Centi *et al.* (2000) emplearon Fe-ZSM-5 en la oxidación de ácido propiónico [96]. En las condiciones de reacción que utilizaron observaron que la velocidad de eliminación del contaminante fue mayor con el catalizador heterogéneo que en el caso homogéneo, encontrándose que para una misma conversión de propiónico, la distribución de productos fue análoga. Sin embargo, la conversión de H_2O_2 fue mayor para una misma conversión de ácido

propiónico en el caso heterogéneo, lo que indica que el catalizador no sólo promueve la generación de radicales hidroxilo, sino también la descomposición del H_2O_2 a agua y oxígeno molecular. Este catalizador fue menos sensible al pH que la reacción homogénea, obteniéndose resultados satisfactorios en el intervalo 2,75-5,5. La lixiviación de la fase activa aumentó con la temperatura y con la cantidad de H_2O_2 presente en el medio.

Se han empleado otras zeolitas como la MFI [83,107,108,109], o zeolitas tipo Y [102,110,111,112,113]. Milojevic *et al.* (2007) compararon distintos materiales zeolíticos (FeAPO, FeBEA, FeY, FeZSM-5) en la oxidación del colorante azul de metileno y observaron un mejor comportamiento con el catalizador FeZSM-5 preparado por intercambio iónico [102]. Varios autores han demostrado que la actividad de la especie activa en la zeolita depende de su posición y coordinación en la estructura [67,83,102], mostrando que el Fe con coordinación tetraédrica y octaédrica son los principales centros activos. En general, los materiales zeolíticos basados en hierro han mostrado un intervalo de pH de aplicación más amplio que la reacción homogénea, con una lixiviación relativamente baja de la fase activa que depende de los intermedios formados, del pH utilizado, de la temperatura de operación y de la concentración de peróxido de hidrógeno [67]. Su pequeño tamaño de poro hace que puedan dar lugar a reacciones más selectivas en función del contaminante a eliminar, aunque también puede provocar problemas de difusión de los reactantes.

Tamices moleculares mesoporosos

Los tamices moleculares mesoporosos o materiales cristalinos mesoporosos (MCM) exhiben una serie de propiedades que los hacen apropiados para su uso como soportes catalíticos. Presentan una estructura porosa uniforme, con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, correspondiente a la mesoporosidad, lo que permite un fácil acceso de las moléculas de reactantes hasta los centros activos. En los estudios encontrados en la bibliografía se ha utilizado fundamentalmente el tamiz molecular SBA-15 [114,115,116,117,118,119,120,121,122, 123] y, en menor medida el tamiz MCM-41 [124,125,126,127].

Un catalizador de hierro fijado sobre tamices moleculares MCM-41 fue sintetizado por Crowther y Larachi (2003) [124] y empleado para la oxidación de fenol, eliminándolo completamente y alcanzado una conversión de COT entorno al 85%. El problema principal que presenta este catalizador es su desactivación como consecuencia de la lixiviación de la fase

activa. Recientemente Gokulakrishnan *et al.* (2009) han sintetizado distintos catalizadores Fe-MCM-41 variando la relación Si/Fe, para la oxidación de ácido oxálico, compuesto generalmente refractario a los tratamientos tipo Fenton. Sin embargo, en las condiciones de operación estudiadas (1mM de oxálico, 0,2 g de catalizador, 50 mL de volumen de reacción, cantidad estequiométrica de H₂O₂, y temperatura entre 30-70° C), obtuvieron valores de mineralización del 20% con el ácido oxálico y una baja lixiviación del 2% de la fase activa de hierro, observando que el catalizador utilizado mantenía su estructura [126].

Entre los trabajos llevados a cabo con el tamiz molecular SBA-15, cabe destacar los realizados por Martínez *et al.* [120,121,123], Calleja *et al.* [114], Molina *et al.* [117] y Melero *et al.* [108,116,122] en estos últimos años, que han dado lugar al desarrollo de un catalizador Fe-SBA-15 muy estable en la eliminación de fenol. La comparación de este catalizador Fe-SBA-15 con una zeolita demostró que el primero era más activo en la oxidación del fenol, obteniendo conversión total de fenol a 100° C. A pesar de la alta temperatura que emplearon, cabe destacar la baja lixiviación del metal observada [114]. Estos autores, además, han llevado a cabo un amplio estudio de las variables de operación del proceso [117,120,121] y han conseguido utilizar el catalizador extruido en reactores de lecho fijo para la eliminación de fenol [120,121], analizando su viabilidad también a escala de planta piloto [123]. En este caso estudiaron el caudal de alimentación y de recirculación, la masa de catalizador y la temperatura como principales variables de operación para la eliminación de fenol en un reactor de lecho fijo a escala de planta piloto. En las condiciones más favorables, con temperatura superior a 80° C consiguieron degradar el fenol totalmente, alcanzando una mineralización del 63% en estado estacionario y demostrando la buena estabilidad del catalizador, que presentó una baja lixiviación durante el proceso.

La principal limitación a la que hacen frente los tamices moleculares es su elevado coste de preparación.

Arcillas pilareadas

Las arcillas son silicatos naturales de la familia de los filosilicatos. Estos materiales están formados por unidades estructurales tetraédricas SiO₄, que polimerizan formando dos láminas bidimensionales, en las que tres de los cuatro átomos de oxígeno presentes en los vértices de los tetraedros están compartidos.

Las arcillas se clasifican atendiendo al tipo de estructura que poseen, a la carga por celda unidad y a la existencia o no de una capa interlaminar de hidróxido. Dentro de las arcillas, las esmectitas se utilizan generalmente para la síntesis de arcillas pilareadas. Este tipo de arcillas, a su vez, pueden dividirse en dos subgrupos, saponitas y montmorillonitas, siendo este segundo el más empleado. Dentro de las montmorillonitas se pueden distinguir, a su vez, dos especies, la bentonita (nombre comercial de la montmorillonita) y la beidellita, cuya principal diferencia consiste en un mayor orden tridimensional.

Para mejorar las propiedades texturales de las arcillas, aumento del volumen de poro y área superficial, se someten al proceso de pilareado por el que se lleva a cabo un intercambio iónico de los cationes existentes en el espacio interlaminar de la arcilla natural (Na^+ , Ca^{2+}) por polioxocaciones, generalmente de Al, Zr o Ti, que provocan un importante ensanchamiento del espacio interlaminar. Tras una posterior calcinación, estos polioxocaciones se transforman en los óxidos correspondientes, que se fijan definitivamente entre las láminas de la arcilla y conforman los pilares de la arcilla pilareada.

La actividad catalítica de las arcillas se incrementa al introducir metales activos en su estructura, como Fe o Cu, bien durante el proceso de pilarización [66,128] o bien posteriormente por impregnación [129]. Existen varios trabajos que han utilizado distintas arcillas en la obtención de catalizadores para la oxidación con H_2O_2 , entre ellos, fundamentalmente se han utilizado bentonitas [66,128,130,131,132,133,134,135,136,137,138,139,140,141], aunque existe también un trabajo con beidellita [129] y con saponitas [142,143].

En general, el empleo de las arcillas pilareadas ha dado lugar a resultados muy prometedores, ya que han resultado ser catalizadores bastante estables sobre todo cuando la fase activa se encuentra en el pilar de la arcilla. Entre los resultados más relevantes para la oxidación de fenol, Barrault *et al.* (2000) realizaron experimentos de oxidación de fenol con una arcilla pilareada con Al-Fe a partir de bentonita, observando conversiones muy superiores a las obtenidas en fase homogénea, utilizando las cantidades de hierro lixiviado, que en ningún caso superaron los $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tras 4 horas de reacción [128]. Por su parte, Guélou *et al.* (2003) utilizaron el mismo catalizador operando en lecho fijo, alimentando $48 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ de fenol ($5\cdot 10^{-4} \text{ M}$) y aproximadamente 1,5 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2 y 4 g de catalizador, a temperatura ambiente. En estas condiciones obtuvieron un 80% de conversión de fenol y un 42% de mineralización [131]. El empleo de beidellita para preparar los catalizadores por parte

de Catrinescu *et al.* [129] dio lugar a un catalizador más activo en la oxidación de fenol en condiciones similares al estudio anterior, que al emplear bentonita, observando en todos los casos que la lixiviación de hierro fue despreciable.

Por otro lado, recientemente se ha tendido a incorporar otras especies en los pilares de la arcilla. Así, un estudio comparativo entre catalizadores basados en arcillas pilareadas con Al-Fe y Zr-Fe preparados a partir de bentonita para la oxidación de fenol con H_2O_2 fue llevado a cabo por Molina *et al.* (2006)[136]. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente y pH entre 3-3,5 obteniéndose que, aunque el catalizador Zr-Fe fue más activo en la descomposición del agua oxigenada, no fue más eficiente en la eliminación de fenol, lo que indica que una parte del H_2O_2 habrá dado lugar a agua y oxígeno molecular. Por su parte, Carriazzo *et al.* (2007) prepararon arcillas pilareadas con Al-Fe-Ce para la oxidación de fenol, observando el efecto promotor del cerio en un aumento en la actividad respecto al material Fe-Al [138]. El empleo de arcillas pilareadas con Al-Cu también ha dado lugar a resultados relevantes, sobre todo en el campo de la eliminación de compuestos poliaromáticos presentes en los efluentes de la industria de la aceituna [139].

Finalmente, el empleo de saponitas pilareadas con Fe impregnado ha dado lugar a catalizadores altamente estables durante la oxidación de un colorante [142,143], en condiciones suaves de temperatura (30° C) y presión atmosférica, alcanzando un 96% de conversión del colorante y un 82% de mineralización [142].

Materiales carbonosos

Entre los materiales carbonosos existentes, el carbón activo ha sido ampliamente utilizado como soporte catalítico debido a sus excelentes propiedades texturales, su resistencia química y su reducido coste. Además, su empleo se deriva de su alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en disolución acuosa [36], que podría suponer una clara ventaja a la hora de concentrar el contaminante en zonas cercanas a los centros activos que producen los radicales hidroxilo [67]. Los resultados más relevantes obtenidos con carbón activo como catalizador y soporte catalítico se comentan a continuación.

Algunos autores han estudiado el papel del carbón activo **como catalizador** en el proceso CWPO, ya que este material es capaz de descomponer el H_2O_2 . Kimura y Miyamoto, en

1994 [144] propusieron el efecto catalítico del carbón activo en disolución acuosa considerando el par de oxidación-reducción CA/CA^+ , en el que el carbón activo puede ceder un electrón desapareado a una especie ácida de Lewis, como el H_2O_2 , comportándose como donante de electrones. Por su parte, Lücking *et al.* en 1998 usaron carbón activo en la oxidación de compuestos orgánicos (4-clorofenol) con peróxido de hidrógeno. Los experimentos se realizaron en un reactor tanque agitado y en columna de lecho fijo y sus resultados indicaron que, en las condiciones de operación estudiadas ($30^\circ C$, presión atmosférica y 1,5 veces la cantidad estequiométrica de H_2O_2), el carbón activo no presentaba una actividad significativa ya que la disminución en el contaminante analizado podía atribuirse a los efectos de adsorción del mismo en la superficie del carbón [145].

Las propiedades catalíticas del carbón activo han sido utilizadas por algunos autores [146] para la descomposición de peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Sin embargo, trabajos más recientes, realizados por Huang *et al.* en 2003 [147,148], han obtenido resultados que muestran la actividad catalítica con diferentes carbones activos en la oxidación de 2-clorofenol y 4-clorofenol con H_2O_2 . Propusieron la formación de intermedios en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno sobre la superficie del carbón activo, que actuarían como oxidantes de la materia orgánica residual en el medio de reacción.

Otros autores como Oliveira *et al.* en 2004 [149], realizaron experimentos de oxidación de distintos compuestos orgánicos y descomposición de H_2O_2 con carbones activos modificados por tratamientos de reducción con hidrógeno. Encontraron que la actividad de los carbones activos, tanto en la oxidación de materia orgánica como en la descomposición de agua oxigenada, está íntimamente relacionada con la naturaleza química del carbón utilizado, proponiendo, además, que los radicales hidroxilo formados a partir de la descomposición catalítica del H_2O_2 eran los responsables de la oxidación de la materia orgánica.

En la misma línea, el trabajo de Georgi y Kopinke (2005) [150], se basa en la oxidación de contaminantes orgánicos con peróxido de hidrógeno utilizando carbón activo como catalizador. Intentaron demostrar, mediante experimentos en presencia de metanol (fuerte captador de radicales libres), que la descomposición del H_2O_2 da lugar a la formación de radicales hidroxilo como intermedios de reacción, y que éstos $\bullet OH$ son los principales responsables de la oxidación de la materia orgánica. Por otro lado, estos autores proporcionaron evidencias acerca de que la materia orgánica que se oxidaba era la que se encontraba disuelta

llenando el volumen de poros del carbón activo y no la que se encontraba adsorbida sobre la superficie del catalizador.

Más recientemente, V. P. Santos *et al.* (2009) han estudiado la eliminación de varios colorantes utilizando distintos carbones activos, trabajo en el que proponen la formación de radicales OH como responsables de la oxidación de los contaminantes, observando que los carbones sometidos a un tratamiento reductor mostraban la mayor actividad [151].

Por otro lado, algunos autores han utilizado el carbón activo **como soporte catalítico** de especies de Fe [152,153,154,155,156,157] y Cu [158,159,160] para el proceso CWPO.

Huling *et al.* (2000) fijaron óxido de hierro sobre carbón activo granular y lo emplearon en la eliminación de 2-clorofenol, proponiendo que el contaminante se adsorbía sobre el carbón activo para ser posteriormente oxidado por los radicales formados en la descomposición catalítica del agua oxigenada, oxidación evidenciada por la concentración de ácidos orgánicos formados y de cloruros en el medio de reacción [152].

Dantas *et al.* (2006) [153] estudiaron el tratamiento de las aguas residuales de una industria textil mediante los procesos simultáneos de adsorción y oxidación con catalizadores Fe₂O₃/Carbón activo y peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos mostraron una muy baja lixiviación del hierro a la fase acuosa a pH de 3. Además, el consumo de peróxido de hidrógeno fue menor que en el proceso homogéneo, consiguiendo un 71% de conversión de DQO en 1 hora, a temperatura ambiente, con una concentración de catalizador de 300 mg·L⁻¹ y dosis de H₂O₂ inferiores a la estequiométrica.

Por otro lado, Zazo *et al.* (2006) [154] emplearon carbón activo como soporte para la oxidación de fenol con H₂O₂ utilizando Fe como fase activa. Los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo operando a pH 3, temperatura de 50° C y con una concentración de catalizador de 500 mg·L⁻¹ para tratar 100 mg·L⁻¹ de fenol con la cantidad estequiométrica de H₂O₂. En estas condiciones se consiguió una eliminación de COT del 85% y un 100% de conversión de fenol. El COT residual se debía principalmente a ácidos orgánicos de cadena corta: acético, fórmico y oxálico, que son más resistentes al tratamiento, siendo este último el principal responsable de la lixiviación de hierro detectada. El catalizador sufrió una importante pérdida de actividad en un ensayo de larga duración en continuo durante las primeras 20-25 horas, período en el que se

lixivió alrededor del 40% del hierro del catalizador. Sin embargo, a partir de ese momento el catalizador permaneció estable durante 150 horas. Además, se planteó la regeneración del catalizador con NaOH, lo que restauró en gran parte el área superficial y el volumen de poro del catalizador original.

Un catalizador similar fue preparado por Quintanilla *et al.* (2007) [155] para la eliminación de fenol operando en continuo en un lecho fijo, estudiando diferentes variables de operación ($T=23-100^{\circ}\text{C}$, $P=1-8\text{ atm}$, masa de catalizador entre 0-2,5 g y tiempo espacial entre 20-320 g catz·h·g⁻¹ de fenol). Se alcanzó un 90% de conversión de fenol a 65°C , 2 atm de presión y tiempo espacial de 40 g catz·h·g⁻¹ de fenol, sin embargo, la conversión de COT fue muy baja, alrededor del 5%. Para aumentar el grado de mineralización manteniendo la estabilidad del catalizador, propusieron el uso secuencial CWPO-CWAO, obteniendo así un sistema muy eficiente para la eliminación de compuestos fenólicos.

Por su parte, Oliveira *et al.* (2009) [156,157] se han centrado en el estudio de las propiedades físico-químicas que afectan a la actividad de los catalizadores Fe₂O₃/Carbón activo, observando que el propio carbón produce la descomposición del H₂O₂ y que al someter al catalizador a un proceso de reducción aumentó la actividad del catalizador en la oxidación de fenol, debido a la presencia de especies reducidas de hierro.

Otros autores han evaluado la efectividad de catalizadores CuO/Carbón activo. Entre ellos, Yan *et al.* (2006) [158] estudiaron la eliminación de p-clorofenol y o-clorofenol con un catalizador de óxido de cobre soportado sobre carbón activo utilizando un reactor de lecho fijo, a temperatura ambiente y pH de 6,5, obteniendo una conversión superior al 97%. Britto *et al.* (2008) [159] prepararon un catalizador de Cu sobre una resina de intercambio iónico que fue sometida posteriormente a un proceso de carbonización. El catalizador se probó con una corriente de agua residual industrial que contenía 60 mg·L⁻¹ de fenol y con una corriente modelo con 1000 mg·L⁻¹, a 38°C , 1 atm y pH de 6,5 utilizando la cantidad estequiométrica de H₂O₂ en ambos casos. Se observó que el catalizador no se desactivaba con la corriente menos concentrada pero sí con el efluente modelo, hecho atribuido a la lixiviación del Cu al medio de reacción debido a una mayor concentración de ácidos orgánicos formados durante el proceso.

Además del carbón activo, recientemente se han empleado otro tipo de materiales carbonosos para la elaboración de catalizadores para el proceso CWPO. Así, los trabajos de

Ramírez *et al.* (2007) [161] y Duarte *et al.* (2009) [162] se han centrado en la preparación de diversos aerogeles como soporte/matriz catalítica. En primer lugar, impregnaron los aerogeles sintetizados con un 7% de hierro obteniendo catalizadores muy activos en la oxidación de un colorante, sin embargo, la lixiviación del hierro en el transcurso de la reacción fue considerable. Posteriormente, prepararon los aerogeles con la fase activa en el interior de su estructura. Los probaron en la oxidación de un colorante observando que aunque estos materiales presentan una menor actividad que otros soportados, su estabilidad fue mucho mayor al encontrarse la fase activa en la matriz carbonosa. Liao *et al.* (2009) [163] han utilizado nanotubos de carbono multipared para soportar Fe_2O_3 y los han probado en la oxidación de fenol observando que el catalizador soportado presentó una actividad catalítica mayor que la cantidad equivalente de Fe_2O_3 , alcanzando una conversión de fenol del 70% a temperatura ambiente a 200 minutos de reacción, sin embargo, no aparecen documentados datos de la mineralización alcanzada.

Polímeros y resinas

Algunos autores han utilizado como soportes catalíticos distintos polímeros o membranas poliméricas [164,165,166,167,168,169,170,171,172]. Entre ellos, Ishtchenko *et al.* (2003) funcionalizaron poliacrilonitrilo para anclar distintos metales de transición (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) y obtuvieron buenos resultados en la oxidación de un efluente de la industria textil [164]. Parra *et al.* (2004) inmovilizaron el complejo Fe/histidina en la membrana comercial Nafion y utilizaron este catalizador en la oxidación de un colorante, comprobando la posibilidad de reutilización del mismo [165]. En la misma línea, Baldrian *et al.* (2005) degradaron distintos compuestos aromáticos policíclicos con complejos metálicos de Fe(II), Cu(II) y Co(II) anclados en una matriz de metacrilato, siendo los más activos los preparados con Fe y Cu. Los catalizadores fueron estables en un amplio intervalo de pH entre 2-11 y pudieron ser reutilizados sin necesidad de regeneración [166]. Por su parte, de Rosa *et al.* (2005) prepararon un catalizador polimérico de Cu que resultó efectivo para el tratamiento de efluentes de la industria de la aceituna [167]. De la misma forma, Gupta y Sutar (2007) prepararon catalizadores basados en Fe(III), Co(II) y Ni(II) y el polímero HPED para la oxidación de fenol a 70° C, encontrando que el polímero de Fe fue más activo [168]. En general, estos materiales han mostrado una buena estabilidad, sin embargo, suponen un alto coste frente a los catalizadores sólidos comunes.

Por otro lado, los catalizadores preparados con resinas poliméricas se basan en el intercambio iónico de los protones que contienen por Fe^{3+} , encargado de desencadenar el proceso Fenton. Liou R. *et al.* (2005) [173] sintetizaron un catalizador de hierro soportado sobre una resina de intercambio iónico (C-160) para su utilización en procesos de oxidación de fenol. El catalizador denominado M3, contenía cerca de un 60% en peso de hierro y presentó una alta actividad, eliminando el 100% del fenol y el 84% del COT. Si bien, mostró ser un catalizador muy dependiente del pH inicial de la reacción y de la temperatura de operación, la cual debe ser relativamente elevada. Además, ni el porcentaje de Fe lixiviado ni la estabilidad del catalizador con el tiempo han sido documentados.

Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) es un soporte comúnmente utilizado en la preparación de catalizadores. Puede llegar a tener buenas propiedades texturales con elevado volumen de poros y una superficie elevada alrededor de los $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, en la bibliografía científica no existen muchos trabajos con este soporte para el proceso CWPO.

Al Hayek y Doré (1985, 1990) fueron los primeros en desarrollar catalizadores de Fe y Cu para la oxidación de fenol en condiciones suaves de operación (20°C , presión atmosférica y pH entre 6-6,5) [71,174]. Sin embargo, encontraron una gran lixiviación de la fase activa en los catalizadores que no habían sido lavados previamente. Al lavar los catalizadores, sólo tenían actividad para la eliminación del fenol cuando al inicio de la reacción existían pequeñas concentraciones de hierro y/o de polihidroxibencenos en disolución, que facilitan el inicio de las reacciones.

Sin embargo, Bautista *et al.* [175] han estudiado la aplicación de catalizadores de hierro soportados sobre γ -alúmina para su aplicación en el tratamiento de aguas de la industria cosmética, analizando tanto la influencia de distintas condiciones de preparación como de la temperatura de operación, obteniendo buenos resultados de degradabilidad.

Más recientemente, Kim y Metcalfe (2007) han estudiado la generación de radicales hidroxilo utilizando distintos catalizadores basados en CuO , uno de ellos soportado sobre alúmina. Encontraron que este catalizador dio lugar a la formación de radicales hidroxilo y fue capaz de producir la hidroxilación de 4-clorofenol, si bien, el trabajo está orientado hacia un

estudio teórico más que a la eliminación del contaminante [176]. Por otro lado, Liu y Sun (2007) obtuvieron sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que utilizaron para la eliminación de un colorante a 25° C y presión atmosférica. Demostraron que ambos catalizadores fueron capaces de mineralizar el contaminante, observando un aumento en su actividad al introducir el cerio. Además, los catalizadores fueron estables en las condiciones estudiadas con cantidades de hierro lixiviado despreciables a las 2 horas de reacción [177]. Onda *et al.* [160] por su parte, prepararon catalizadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y los utilizaron para la oxidación de naftaleno a 100° C, observando que se producía una gran lixiviación de especies de Cu, que una vez finalizada la reacción precipitaban sobre el catalizador al aumentar el pH y el catalizador podía volver a ser reutilizado.

Sílice

La sílice (SiO_2) es un material muy abundante en la naturaleza y se utiliza en diversos campos de la industria. Como soporte catalítico ha sido empleado en reacciones de hidrogenación, oxidación selectiva e isomerización, entre otras. Sin embargo, apenas existen trabajos en la bibliografía en los que se utilicen catalizadores soportados en SiO_2 para el proceso estudiado.

Así, los trabajos de Cuzzola *et al.* (2002) [178], y He *et al.* (2003) [179] se centraron en la aplicación de catalizadores Fe/SiO_2 en la oxidación de ácidos sulfónicos alquilbencénicos lineales y fenol, respectivamente, observando que los catalizadores no alcanzaban niveles de conversión significativos a menos que se utilizara radiación.

Recientemente, Hanna *et al.* (2008) han sintetizado diferentes óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y los han aplicado en la oxidación de rojo de metilo a pH de 5 y 7, encontrando una mayor actividad al menor pH. Los catalizadores además exhibieron una baja concentración de hierro lixiviado, buena estabilidad estructural y un buen comportamiento en un segundo ciclo de reacción [180]. Por su parte, Huang *et al.* (2008, 2009) [181,182], prepararon distintos catalizadores de óxido de hierro en una matriz de sílice que emplearon con éxito para la oxidación de fenol y de un colorante, respectivamente. En el primer caso, propusieron un mecanismo para la lixiviación del hierro debido a la presencia de ácido oxálico en el medio, observando que los catalizadores presentaban contribución homogénea y heterogénea en la eliminación de fenol.

Otros tipos de materiales empleados como catalizador

Además de los catalizadores anteriormente comentados, otros autores han utilizado distintos materiales como soportes y/o catalizadores para la oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 . Por ejemplo, cabe destacar el uso de cenizas volátiles provenientes de los hornos de coque [183,184], cuya actividad se deriva de su contenido en óxidos metálicos activos, o el empleo de algunas arenas que contienen también óxidos activos [185] o que son capaces de adsorber Fe^{3+} , dando lugar a la oxidación de la materia orgánica, este último en la remediación de suelos [186].

❖ Fases activas

Con mucho, la fase activa más utilizada para la reacción de oxidación de la materia orgánica con H_2O_2 ha sido el hierro como pudo apreciarse en la Figura 1.4 (b). Sin embargo, otros metales de transición como el Cu, Co o Ni han demostrado tener propiedades catalíticas en la reacción estudiada.

En el proceso homogéneo, el Fe(II) es más activo que el Cu(I) debido fundamentalmente a la velocidad con que se oxida la especie Cu(I) con respecto a Fe(II) , ambas especies responsables de la producción de los radicales hidroxilo [67]. Sin embargo, esta diferencia no está tan clara al emplear catalizadores sólidos, ya que en muchos de los estudios anteriormente comentados una parte de la actividad catalítica provenía del metal lixiviado al medio de reacción y la actividad de la fase activa depende, en muchos casos, de la posición del metal, accesibilidad y coordinación [67]. Sin embargo, estos dos metales sí han resultado más activos que otros metales de transición ensayados como Co o Ni.

Cabe destacar, por otro lado, que la introducción de una segunda fase activa a los catalizadores de hierro, como el Ce o el Nb, ha dado lugar a sistemas catalíticos más activos, donde parece que estas nuevas fases activas favorecen las reacciones de oxidación/reducción del hierro en los catalizadores bimetalicos finales [85,86,87,138].

Sin embargo, tanto en los sistemas catalíticos donde la fase activa se encuentra en la propia estructura del catalizador, como tamices moleculares [124,125], zeolitas [66,93,94], y arcillas pilareadas [134,136], como al utilizar catalizadores metálicos soportados, puede

afirmarse que la principal causa de desactivación de los catalizadores durante el proceso está provocada por la lixiviación de la fase activa al medio de reacción [66,174].

Por tanto, a partir del análisis comparativo de los catalizadores heterogéneos estudiados en la bibliografía en el proceso de oxidación avanzado de materia orgánica con H_2O_2 , se ha encontrado que la mayoría de los sistemas presentan ciertas limitaciones que impiden que el rendimiento final de la reacción catalítica heterogénea sea máximo. En general, estas limitaciones suelen estar relacionadas con su baja estabilidad en las condiciones de operación (medios ácidos), y con la elevada lixiviación de la fase activa del catalizador. De este modo, la mejora de la estabilidad y la vida media de este tipo de sistemas catalíticos heterogéneos es uno de los puntos clave para el desarrollo y aplicación del proceso Fenton-Heterogéneo en condiciones reales.

En la presente Tesis Doctoral se ha elegido como soporte catalítico y/o catalizador el carbón activo, no solo por sus excelentes propiedades como adsorbente en el tratamiento de aguas, reducido coste, y alta resistencia química, sino también por la gran capacidad de modificación de su naturaleza química superficial, que permitirá diseñar nuevos sistemas catalíticos mejorados. Su empleo y uso en procesos catalíticos de oxidación avanzada resulta muy prometedor en el tratamiento de efluentes contaminados de materia orgánica con H_2O_2 .

1.5. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CARBÓN ACTIVO

El carbón activo puede definirse como un material de carbono poroso carbonizado, activado mediante la reacción con gases o por la adición de productos químicos, antes, durante o después del proceso de carbonización. Estos procesos confieren al material una elevada porosidad y una extensa área superficial, excelentes propiedades por las que se caracteriza.

El carbón activo está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales de la estructura tipo grafito no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado grado de desorden en su estructura. Las láminas aromáticas se pliegan, según se aprecia en la Figura 1.5, dejando huecos entre ellas que dan lugar a la estructura porosa del material [187].

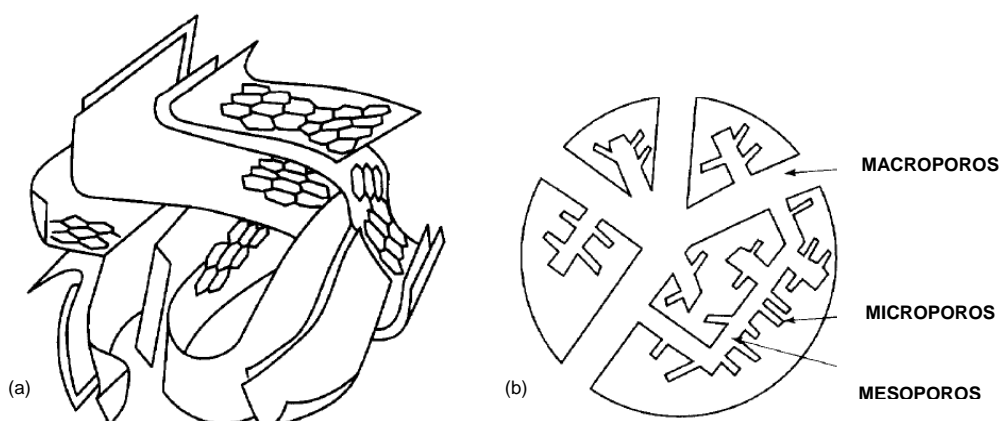


Figura 1.5. (a) Representación esquemática de la microestructura del carbón activo. (b) Representación esquemática de un gránulo de carbón activo [187]

El grado de desorden de su estructura depende del precursor utilizado y del proceso de obtención, carbonización y activación; en función de estos tres parámetros las características de un carbón activo pueden llegar a ser muy diferentes. El alcance de la activación condiciona la porosidad final del carbón, si bien, habitualmente suelen presentar tres tipos de poros, microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (diámetros entre 2-50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm) [188]. Aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos, los meso y macroporos juegan un papel muy importante en este proceso debido a que sirven de camino del adsorbato hacia el interior de los microporos, ya que son muy pocos los microporos que se encuentran en la superficie exterior del material. Estos microporos, debido a las particularidades del carbón activo, no están considerados como poros cilíndricos sino como poros de rendija [187].

Como consecuencia de su elevada porosidad, los carbones activos presentan también una elevada superficie específica, es decir, una elevada superficie por masa de catalizador, donde se pueden distinguir dos tipos de superficies relacionadas con la estructura porosa:

- Superficie interna o microporosa, representada por las paredes de los microporos y mesoporos más pequeños, puede llegar a ser del orden de miles de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Superficie externa, viene definida como el área externa de las partículas de carbón, incluyendo además las paredes de los macroporos y mesoporos grandes.

Junto a sus excelentes propiedades texturales, los carbones activos presentan una variada y compleja química superficial que los hace muy atractivos en distintas aplicaciones. En el carbón activo las láminas aromáticas se encuentran colocadas al azar, lo que da lugar a la existencia de defectos estructurales, electrones desapareados y vacantes en el sistema en el borde de sus planos basales, que se comportan como centros activos en las reacciones con los distintos heteroátomos presentes en el medio como azufre, nitrógeno, hidrógeno y en especial con el oxígeno molecular, provocando la formación de los correspondientes compuestos derivados en la superficie del carbón activo. Entre todos ellos, los grupos oxigenados superficiales del carbón son los más abundantes, y representan una gran relevancia en el conjunto de sus propiedades junto a la existencia de electrones desapareados en su estructura [187]

Estos grupos oxigenados se forman en la superficie del carbón activo como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. En función del grado de oxidación, la cantidad y naturaleza de estos grupos varía, modificándose las propiedades del material [189]. En la Figura 1.6 pueden observarse los distintos grupos superficiales oxigenados que puede presentar un carbón activo.

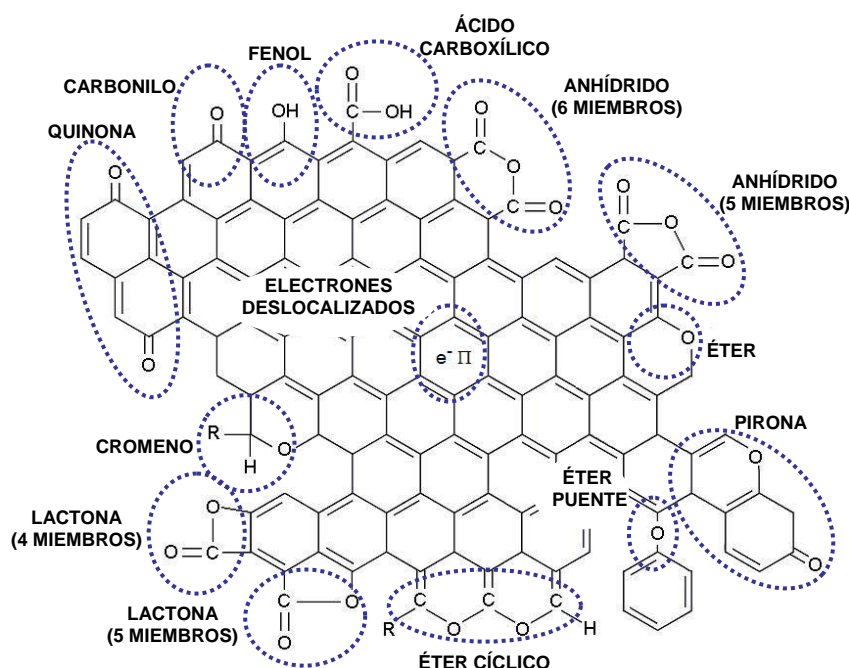


Figura 1.6. Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activo

Al cambiar la naturaleza de los grupos superficiales varían, por ejemplo, las propiedades ácido-base superficiales del carbón activo, de forma que grupos tipo ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles, son capaces de comportarse como ácidos en medio neutro o básico [190]. Mientras que la presencia mayoritaria de grupos tipo pironas, quinonas o cromenos en su superficie, junto a la naturaleza nucleófila de los electrones π deslocalizados de los planos basales del carbón o de los centros ricos en electrones de los defectos estructurales, le confieren un importante carácter básico a estos carbones activos [191,192].

Por otro lado, también pueden verse modificadas las propiedades hidrofóbicas de los carbones activos, debido a que ciertos grupos superficiales, como los ácidos carboxílicos o los fenólicos, presentan mayor carácter hidrofílico favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua [187], hecho interesante desde el punto de vista de la aplicación de este tipo de materiales en el tratamiento de aguas.

A la hora de aplicar estos materiales en un proceso determinado, su efectividad estará influida por el conjunto de sus características estructurales, texturales y superficiales, sin embargo, en función de dicha aplicación tendrán mayor o menor peso unas propiedades que otras. De esta forma, no existe un conjunto de características generales que permitan conocer el comportamiento del carbón activo ante una reacción concreta, sino que, debido a su comportamiento complejo, habrá que estudiar cada caso de forma individual.

1.6. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el desarrollo de catalizadores heterogéneos basados en carbones activos como soportes de un metal de transición, hierro, para la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso, empleando peróxido de hidrógeno como fuente de radicales hidroxilo, que actúan como especie oxidante.

Se ha elegido el fenol como compuesto orgánico patrón porque puede ser refractario a la oxidación biológica convencional y se encuentra presente en numerosos efluentes industriales. Además, es un compuesto que ha sido ampliamente estudiado como contaminante modelo en numerosos procesos de oxidación y, por tanto, los resultados obtenidos en el

presente trabajo pueden ser comparados con otros estudios existentes en la bibliografía científica.

Como soporte catalítico y/o catalizador se ha seleccionado el carbón activo por sus excelentes propiedades como adsorbente en el tratamiento de aguas, su reducido coste y la capacidad de modificación de su naturaleza química superficial, además de por su alta resistencia a la acidez del medio. Se han utilizado tres carbones activos con propiedades diferentes, en cuanto a textura y química superficial; que han sido modificados con el objetivo de profundizar en su comportamiento durante las reacciones de descomposición de peróxido de hidrógeno y oxidación de fenol para seleccionar el soporte de carbón activo más eficaz en cuanto a la actividad y estabilidad del catalizador correspondiente.

Como fase activa se ha depositado hierro sobre los soportes de carbón activo. Con el fin de obtener catalizadores activos y estables durante el proceso de oxidación de fenol se ha estudiado la influencia de diferentes variables en el proceso de preparación: influencia del precursor de hierro y de la naturaleza del soporte, influencia del contenido en fase activa y temperatura de calcinación, e influencia del método de incorporación de la fase activa.

La selección del mejor catalizador se realizará evaluando su actividad catalítica en la oxidación de fenol en régimen de operación discontinuo prestando especial atención a tres factores: 1) la velocidad de oxidación del fenol y la mineralización total alcanzada con el catalizador, 2) el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno durante la reacción, estudiando las características del catalizador que dan lugar a una mayor eficiencia en cuanto al consumo de este reactivo y 3) la estabilidad del catalizador durante la reacción y ante la presencia de ácido oxálico en el medio, uno de los principales responsables de la lixiviación del metal en el transcurso de la oxidación de fenol.

Una vez seleccionado el mejor catalizador se estudiará la viabilidad de llevar a cabo el proceso de oxidación de fenol en régimen continuo, analizando la estabilidad del catalizador y los cambios producidos en sus propiedades durante la reacción. Por último, se estudiará la cinética de la oxidación catalítica de corrientes con concentraciones moderadas de fenol, con el fin de describir la evolución del proceso en función de las condiciones iniciales y las principales variables de operación.

Para la consecución de estos objetivos globales se han planteado las siguientes tareas individuales:

- Estudio de las propiedades del carbón activo como catalizador y soporte catalítico en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso con H_2O_2 como oxidante, mediante distintas técnicas de caracterización físico-química y ensayos de actividad catalítica, poniendo especial atención en el papel que juega el carbón en la reacción de descomposición de H_2O_2 .
- Obtención de distintos sistemas catalíticos, basados en carbón activo como soporte e introduciendo hierro como fase activa a partir de precursores diferentes y modificando las condiciones de preparación.
- Estudio de las propiedades de los catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso con H_2O_2 como oxidante, mediante diversas técnicas de caracterización, ensayos de actividad catalítica y estudio de la estabilidad ante la presencia de ácido oxálico.
- Comparación de los catalizadores y selección del mejor sistema catalítico en cuanto a actividad, eficiencia en el consumo de H_2O_2 y estabilidad, adoptando soluciones de compromiso y evaluando la posibilidad de aplicación real de dicho sistema.
- Estudio de la aplicabilidad del mejor sistema catalítico en un proceso continuo, atendiendo a su estabilidad en experimentos de larga duración y analizando sus propiedades después de la reacción para evaluar los cambios producidos con el fin de determinar posibles causas de desactivación.
- Análisis de distintas variables de operación: temperatura, concentración de agua oxigenada y concentración de fenol, para llevar a cabo la reacción de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno en régimen de operación continuo.
- Estudio cinético planteando un análisis de discriminación de modelos que permitan describir la evolución del sistema, a partir de las condiciones de operación estudiadas, seleccionando la ecuación cinética que mejor reproduzca los resultados experimentales obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *World Resources Institute* 1994-95, New York/Oxford (1994).
- [2] V. J. Inglezakis, S. G. Poupoulos. *Adsorption, ion exchange and catalysis-Design of operations and environmental applications*. Elsevier B. V. (2006).
- [3] DOCE L 327, de 22 de diciembre de 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas
- [4] www.unesco.org (3/9/2009).
- [5] J. Carrera en *Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua*. Informes CSIC, D. Barceló (coord.), CSIC, Madrid (2008), Cap. 1.
- [6] *Water Quality for Ecosystem and Human Health*. 2006. United Nation Environment Programme Global Environment Monitoring System (UNEP). Water Programme. www.unep.org (3/12/2009).
- [7] I. F. Bayo, E. Angulo. *Química e Industria* 582 (2009) 16.
- [8] A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. M. Sanz. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica VT2*. Madri+d 2006. www.madrimasd.org (3/12/2009)
- [9] M. Salgot, M. Folch en *Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua*. Informes CSIC, D. Barceló (coord.), CSIC, Madrid (2008), Cap. 9.
- [10] F. García-Ochoa, A. Santos. *Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales*. www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269 (9/12/2009).
- [11] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, J. Haz. *Mat.* 160 (2008) 265.
- [12] Toxicological profile for phenol U.S. Department of Health and Human services, *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. (1998).
- [13] W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Roserblatt. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental behavior of organic compounds*. New York. McGraw Hill Book (1982).
- [14] *Fichas Internacionales de Seguridad Química FENOL ICSC: 0070*. www.insht.es (9/12/2009).
- [15] R. Dreisbach, *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis and treatment*, Lange Medical Publications (1980), Los Altos, California.
- [16] Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

- [17] EPA *Priority pollutants and toxic pollutants*. United Status Environmental Protection Agency (U.S. EPA), www.epa.gov (9/12/2009).
- [18] M. J. González-Muñoz, S. Luque, J. R. Álvarez, J. Coca, *J. Mem. Sci.* 213 (2003) 181.
- [19] *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*, PRTR-España, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. www.prtr-es.es/informes (4/12/2009)
- [20] DOCE L 64, de 4 de marzo de 2006. Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad.
- [21] DOCE L 135, de 30 de junio de 1991. Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- [22] BOE 176, de 24 de julio. Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- [23] BOE 255, de 24 de octubre. Ley 26/2007, de 23 de octubre, de Responsabilidad Medioambiental.
- [24] BOE 294, de 8 de diciembre. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- [25] http://europa.eu/pol/env/index_es.htm (10/05/07)
- [26] BOCAM 269, 12 de noviembre de 1993. Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- [27] Metcalf & Eddy, inc. *Ingeniería de aguas residuales*, McGraw-Hill, Madrid (1995).
- [28] S. H. Lin, S. J. Ho, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 133.
- [29] B. B. Pruden, H. Le, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 319.
- [30] G. Centi, S. Perathoner, *Current Opinion Solid State Mat. Sci.* 4 (1999) 74.
- [31] V. Linek, J. Sinkule, V. Janda, *Water Res.* 32 (1998) 1264.
- [32] C. Yang, Y. Qian, L. Zhang, J. Feng, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 179.
- [33] H. Jiang, Y. Fang, Y. Fu, Q. X. Guo, *J. Hazard. Mater* 101 (2003) 179.
- [34] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, *Environ. Pollut.* 122 (2003) 435.
- [35] R. Hellebrand, D. Mantzavinos, I. S. Metcalfe, A. G. Livingston, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5054.
- [36] Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309.
- [37] G. Yuan, M. A. Keane, *Catal. Comm.* 4 (2003) 195.
- [38] B. Padilla, F. V. Díez, S. Ordóñez, *Ingeniería del Agua* 12 (2005) 361.
- [39] S. N. V. K. Aki, M. A. Abraham, *Environ. Prog.* 17 (1998) 246.
- [40] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* 48 (2002) 1047.

- [41] J. Levec, A. Pintar, *Catal. Today* 124 (2007) 172.
- [42] J. Yu, P. E. Savage, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 275.
- [43] Z. Y. Ding, M. A. Frisch, L. Li, E. F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3257.
- [44] P. E. Savage, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603.
- [45] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335.
- [46] J. P. Scott, D. F. Ollis, D. F., *Environ. Prog.* 14 (1995) 88.
- [47] D. Mantzavinos, M. Sahibzada, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, K. Hellgardt, K., *Catal. Today* 53 (1999) 93.
- [48] A. Pintar, *Catal. Today* 77 (2003) 451.
- [49] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, F., *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 97.
- [50] F. E. Hancock, *Catal. Today* 53 (1999) 3.
- [51] F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, P. Álvarez, *Ozone Sci. Eng.* 19 (1997) 513.
- [52] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [53] N. H. Ince, I. G. Apikyan, *Water Res.* 34 (2000) 4169.
- [54] M. E. Lindsey, M. A. Tarr, *Chemosphere* 41 (2000) 409.
- [55] R. J. Bigda, *Chem. Eng. Prog.* 91 (1995) 62.
- [56] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, Mac Graw Hill, 5^a Ed. (2003).
- [57] R. Chen, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2399.
- [58] S. Espulgas, J. Jiménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, *Water Res.* 36 (2002) 1034.
- [59] O. Makogon, R. Fliount, K. D. Asmus, *J. Adv. Oxid. Technol.* 3 (1998) 11.
- [60] P. R. Gogate, A. B. Pandit, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 553.
- [61] D. H. Bremmer, R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero, Y. Segura, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 380.
- [62] F. J. Beltrán, A. Aguinaco, J. F. García-Araya, A. Oropesa, *Water Res.* 42 (2008) 3799.
- [63] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Jiménez, S. Espulgas, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 219.
- [64] S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A. R. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez, *Catal. Today* 76 (2002) 209.
- [65] D. Mantzavinos, E. Psillakis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 431.
- [66] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 269.
- [67] S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* 33 (2005) 207.

- [68] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [69] A. Goi, M. Trapido, *Chemosphere* 46 (2002) 913.
- [70] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.
- [71] N. Al-Hayek, J. P. Eymery, M. Doré, *Water Res.* 19 (1985) 657.
- [72] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Water Res.* 32 (1998) 2607.
- [73] *Web of Science Database*, Isi Web of Knowledge, www.iwok.com (15/12/2009).
- [74] B. Zinder, G. Furrer, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 1861.
- [75] M. C. Lu, *Chemosphere* 40 (2000) 125.
- [76] S. S. Chou, C. P. Huang, Y. H. Huang, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1247.
- [77] J. C. Barreiro, M. D. Capelato, L. Martín-Neto, H. C. B. Hansen, *Water Res.* 41 (2007) 55.
- [78] A. J. Khan, R. J. Watts, *Water Air Soil Pollut.* 88 (1996) 247.
- [79] S. S. Chou, C. P. Huang, *Chemosphere* 38 (1999) 2719.
- [80] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, *Water Res.* 35 (2001) 2291.
- [81] I. R. Guimares, L. C. A. Oliveira, P. F. Queiroz, T. C. Ramalho, M. Pereira, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, *Appl. Catal. A Gen.* 347 (2008) 89.
- [82] S. R. Daniel, B. Neppolian, H. Choi, J. W. Yang, *Soil Sedim. Contam.* 12 (2003) 101.
- [83] G. Ovejero, J. L. Sotelo, F. Martínez, L. Gordo, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 153.
- [84] J. L. Sotelo, G. Ovejero, F. Martínez, J. A. Melero, A. Milieni, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 281.
- [85] P. Massa, A. Dafinov, F. M. Cabello, R. Fenoglio, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1533.
- [86] L. C. A. Oliveira, M. Goncalves, M. C. Guerreiro, T. C. Ramalho, J. D. Fabris, M. C. Pereira, K. Sapag, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 117.
- [87] M. Goncalves, M. C. Guerreiro, L. C. A. Oliveira, C. L. da Rocha, *Quim. Nova* 31 (2008) 1636.
- [88] L. C. A. Oliveira, T. C. Ramalho, E. F. Souza, M. Goncalves, D. Q. L. Oliveira, M. C. Pereira, J. D. Fabris, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 169.
- [89] F. C. C. Moura, M. H. Araujo, R. C. C. Costa, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, R. M. Lago, *Chemosphere* 60 (2005) 1118.
- [90] F. C. C. Moura, M. H. Araujo, I. Dalmazio, T. M. A. Alves, L. S. Santos, M. N. Eberlin, R. Augusti, R. M. Lago, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 20 (2006) 1859.
- [91] W. F. de Souza, I. R. Guimaraes, L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, A. L. N. Guarieiro, K. T. G. Carvalho, *J. Mol. Catal. A Chem.* 278 (2007) 145.
- [92] R. C. C. Costa, F. C. C. Moura, J. D. Ardisson, J. D. Fabris, R. M. Lago, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 131.
- [93] K. Fajerwerg, J. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 103.

- [94] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B. Environ.* 10 (1998) 229.
- [95] K. Fajerwerg, T. Castan, J. N. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol.* 21 (2000) 337.
- [96] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M. G. Verduna, *Catal. Today* 55 (2000) 61.
- [97] O. P. Petsunova, G. L. Elizarova, Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. N. Parmon, *Catal. Today* 75 (2002) 219.
- [98] E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, G. V. Echevskii, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 109.
- [99] E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, V. N. Parmon, *Appl. Catal. B Environ* 51 (2004) 165.
- [100] A. L. Villa, C. A. Caro, C. M. de Correa, *J. Mol. Catal. A Chem.* 228 (2005) 233.
- [101] O. A. Makhotkina, E. V. Kuznetsova, S. V. Preis, *Appl. Catal. B Environ.* 68 (2006) 85.
- [102] M. Milojevic, V. Dondur, L. Damjanovic, V. Rakic, N. Rajic, A. Ristic, *Res. Trends Cont. Mater. Sci.* 555 (2007) 213.
- [103] Y. F. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, T. White, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 908.
- [104] O. A. Makhotkina, S. V. Preis, E. V. Parkhomchuk, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 821.
- [105] K. M. Valkaj, A. Katovic, S. Zrncec, *J. Haz. Mat.* 144 (2007) 663.
- [106] K. M. Valkaj, A. Katovic, V. Tomasic, S. Zrncec, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 938.
- [107] S. Vallange, Z. Gabelica, M. Abdellaoui, J. M. Clacens, J. Barrault, *Microp. Mesop. Mat.* 30 (1999) 177.
- [108] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, K. Lazar, *Microp. Mesop. Mat.* 74 (2004) 11.
- [109] E. V. Parkhomchuk, M. P. Vanina, S. Preis, *Catal. Comm.* 9 (2008) 381.
- [110] M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yediler, M. Macoveanu, A. Kettrup, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2004) 287.
- [111] M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 149.
- [112] K. O. Xavier, J. Chacko, K. K. M. Yusuff, *Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 251.
- [113] S. Zrncec, Z. Gomzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6110.
- [114] G. Calleja, J. A. Melero, F. Martínez, R. Molina, *Water Res.* 39 (2005) 1741.
- [115] H. Lim, J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, *Chem. Comm.* (2006) 463.
- [116] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, *Catal. Comm.* 7 (2006) 478.
- [117] R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero, D. H. Bremner, A. G. Chakinala, *Appl. Catal. B Environ.* 66 (2006) 198.

- [118] Y. F. Han, F. Chen, K. Armes, Z. Zhong, E. Widjaja, L. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007) 227.
- [119] Y. F. Han, F. X. Chen, Z. Y. Zhong, K. Ramesh, L. W. Chen, D. Jian, W. W. Ling, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 276.
- [120] F. Martínez, M. I. Pariente, J. A. Melero, J. A. Botas, E. Gómez, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 75.
- [121] F. Martínez, J. A. Melero, J. A. Botas, M. I. Pariente, R. Molina, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4396.
- [122] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 245.
- [123] F. Martínez, M. I. Pariente, J. A. Melero, J. A. Botas, *J. Adv. Oxid. Technol.* 11 (2008) 65.
- [124] V. Parvulescu, B. L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.
- [125] N. Crowther, F. Larachi, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 293.
- [126] N. Gokulakrishnan, A. Pandurangan, P. K. Sinha, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1556.
- [127] D. Y. Wu, M. C. Long, C. Chen, Y. H. Wu, W. M. Cai, J. Y. Zhou, D. W. Ding, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 565.
- [128] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 225.
- [129] C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehe-Brendlé, R. Le Dred, *Water Res.* 37 (2003) 1154.
- [130] J. G. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, S. Moreno, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 303.
- [131] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J. M. Tatibouët, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 1.
- [132] J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2450.
- [133] S. C. Kim, D. K. Lee, *Catal. Today* 97 (2004) 153.
- [134] J. G. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Res.* 39 (2005) 3891.
- [135] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Top. Catal.* 40 (2006) 207.
- [136] C. B. Molina, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 29.
- [137] D. Tabet, M. Saidi, M. Houari, P. Pichat, H. Khalaf, *J. Environ. Manag.* 80 (2006) 342.
- [138] J. G. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 120.
- [139] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 437.
- [140] A. Pérez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* 133 (2008) 526.
- [141] M. L. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 201.

- [142] J. H. Ramírez, C. A. Costa, L. M. Madeira, G. Mata, M. A. Vicente, M. L. Rojas-Cervantes, A. J. López-Peinado, R. M. Martín-Aranda, *Appl. Catal. B Environ* 71 (2007) 44.
- [143] J. Herney-Ramírez, M. Lampinen, M. A. Vicente, C. A. Costa, L. M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 284.
- [144] M. Kimura, I. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 2357.
- [145] F. Lücking, H. Köser, M. Jank, A. Ritter, *Water Res.* 32 (1998) 2607.
- [146] L. B. Khalil, B. S. Girgis, A. M. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1132.
- [147] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *Chemosphere* 51 (2003) 935.
- [148] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *J. Environ. Sci. Health* 38 (2003) 1233.
- [149] L. Oliveira, C. Silva, M. Yoshida, R. Lago, *Carbon* 42 (2004) 2279.
- [150] A. Georgi, F. D. Kopinke, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 9.
- [151] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Órfao, *J. Haz. Mat.* 162 (2009) 736.
- [152] S. G. Huling, R. G. Arnold, R. A. Sierka, P. K. Jones, D. D. Fine, *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 595.
- [153] T. L. P. Dantas, V. P. Mendonca, H. J. Jose, A. E. Rodrigues, R. F. P. M. Moreira, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 77.
- [154] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 261.
- [155] A. Quintanilla, A. F. Fraile, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *J. Haz. Mat.* 146 (2007) 582.
- [156] C. S. Castro, M. C. Gerreiro, L. C. A. Oliveira, M. Goncalves, A. S. Anastasio, M. Nazzarro, *Appl. Catal. A Gen.* 367 (2009) 53.
- [157] C. S. Castro, L. C. A. Oliveira, M. C. Guerreiro, *Catal. Letters* 133 (2009) 41.
- [158] Y. S. Yan, Y. Wang, L. Q. Jia, *Prog. Green Oxid./Red. Technol.* (2006) 376.
- [159] J. M. Britto, S. B. de Oliveira, D. Rabelo, M. D. Rangel, *Catal. Today* 133 (2008) 582.
- [160] A. Onda, Y. Suzuki, S. Takemasa, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *J. Mat. Sci.* 43 (2008) 4230.
- [161] J. H. Ramírez, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, C. A. Costa, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 75 (2007) 312.
- [162] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 139.
- [163] Q. Liao, J. Sun, L. Gao, *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 345 (2009) 95.
- [164] V. V. Ishtchenko, K. D. Huddersman, R. F. Vitkovskaya, *Appl. Catal. A Gen.* 242 (2003) 123.
- [165] S. Parra, V. Nadtochtenko, P. Albers, J. Kiwi, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4439.
- [166] P. Baldrian, T. Cajtham, V. Merhautova, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hruby, M. J. Benes, *Appl. Catal. B Environ.* 59 (2005) 267.

- [167] S. de Rosa, G. Giordano, T. Granato, A. Katovic, A. Siciliano, F. Tripicchio, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 8306.
- [168] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *J. Mol. Catal. A Chem.* 272 (2007) 64.
- [169] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mat. Chem.* 18 (2008) 573.
- [170] J. M. L. Martínez, M. F. L. Denis, L. L. Piehl, E. R. de Celis, G. Y. Buldain, V. C. D. Orto, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 273.
- [171] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, *Catal. Comm.* 10 (2008) 178.
- [172] J. M. Li, X. G. Meng, C. W. Hu, J. Du, X. C. Zeng, *J. Mol. Catal. A Chem.* 299 (2009) 102.
- [173] R. Liou, S. Chen, M. Hung, H. Chin, J. Lay, *Chemosphere* 59 (2005) 119.
- [174] N. Al-Hayek, M. Doré, *Water Res.* 24 (1990) 973.
- [175] P. Bautista, A. F. Mohedano, N. Menendez, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes*, Cyprus September 8-11 (2009).
- [176] J. K. Kim, I. S. Metcalfe, *Chemosphere* 69 (2007) 689.
- [177] Y. Liu, D. Z. Sun, *J. Haz. Mat.* 143 (2007) 448.
- [178] A. Cuzzola, M. Bernini, P. Salvadori, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 231.
- [179] F. He, X. Y. Shen, L. C. Lei, *J. Environ. Sci.* 15 (2003) 351.
- [180] K. Hanna, T. Kone, G. Medjahdi, *Catal. Comm.* 9 (2008) 955.
- [181] C. P. Huang, Y. H. Huang, *Appl. Catal. A Gen.* 346 (2008) 140.
- [182] C. P. Huang, Y. F. Huang, H. P. Cheng, Y. H. Huang, *Catal. Comm.* 10 (2009) 561.
- [183] S. K. Chaudhuri, B. Sur, *J. Environ. Eng. ASCE* 126 (2000) 583.
- [184] Y. Flores, R. Flores, A. A. Gallegos, *J. Mol. Catal. A Chem.* 281 (2008) 184.
- [185] C. M. Miller, R. L. Valentine, *Water Res.* 33 (1999) 2805.
- [186] A. Romero, A. Santos, F. Vicente, *J. Haz. Mat.* 162 (2009) 785.
- [187] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- [188] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active carbon*, Marcel Dekker, INC (1988).
- [189] L. R. Radovic, I. F. Silva, J. I. Ume, J. A. Menéndez, C. A. León y León, A. W. Scaroni, *Carbon* 35 (1997) 1339.
- [190] C. A. León y León, L. R. Radovic, *Chemistry and physics on carbon*, Vol. 24, Thrower, P. A. Ed., Marcel Dekker (1994), New York.
- [191] D. Suárez, J. A. Menéndez, E. Fuente, M. A. Montes-Morán, *Langmuir* 15 (1999) 3897.
- [192] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán, *Langmuir* 19 (2003) 3505.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales utilizados a lo largo de este trabajo, así como los métodos empleados para la modificación de los soportes de carbón activo y para la preparación de los diferentes catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo. Las técnicas de caracterización de materiales utilizadas se han seleccionado en función del grado de conocimiento requerido de las propiedades físicas y químicas más relevantes, con el objetivo de adquirir una imagen lo más completa posible de los sistemas catalíticos estudiados. Asimismo, se hace una descripción detallada de los sistemas experimentales, métodos de análisis y procedimientos utilizados en el estudio de la actividad catalítica en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno.

2.1. SOPORTES DE CARBÓN ACTIVO

A continuación se detallan las características de los carbones activos (CA) empleados como soportes, así como los reactivos y métodos empleados para modificar sus propiedades.

2.1.1. CARBONES ACTIVOS COMERCIALES

El estudio de oxidación catalítica de fenol llevado a cabo a lo largo de todo el trabajo se ha realizado empleando tres carbones activos diferentes como soportes catalíticos. Dichos carbones fueron suministrados por tres casas comerciales: Merck, Norit y Chemviron Carbon. En la Tabla 2.1 se indican los nombres comerciales y referencias de cada carbón, su suministrador, su forma física y el tamaño medio de partícula proporcionado por la casa comercial.

Tabla 2.1. Especificaciones de los carbones activos comerciales

NOMBRE CA	SUMINISTRADOR	FORMA	d _{PARTICULA} (mm)
102514 Merck	Merck	Granular	1,5
Norit Row 0,8 Supra	Norit	Extruído	< 1
Centaur HSL	Chemviron Carbon	Granular	0,8 – 1

2.1.2. MODIFICACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS

Los tres carbones activos comerciales utilizados en este trabajo han sido modificados mediante distintos tratamientos con el objetivo de variar sus propiedades y estudiar su papel en la reacción de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno.

En primer lugar, el hecho de que los carbones activos puedan contener cierta concentración de elementos metálicos en su composición podría llegar a afectar a su comportamiento en la reacción estudiada. Por este motivo se ha llevado a cabo un tratamiento con ácido clorhídrico con el fin de eliminar o, al menos reducir, la cantidad de elementos metálicos en la composición del carbón activo [1].

Por otro lado, para analizar la influencia que los distintos grupos oxigenados superficiales (GOS) del carbón activo ejercen tanto en la reacción de oxidación de fenol como en la preparación de los catalizadores, se han sometido los carbones activos a distintos tratamientos de oxidación y térmicos. De este modo, con el objetivo de oxidar la superficie del carbón activo se ha realizado un tratamiento con ácido nítrico, conocido oxidante que provoca la formación de GOS en los materiales carbonosos [2,3,4]. Finalmente, el tratamiento térmico del carbón activo en flujo de un gas inerte, como el nitrógeno, origina la desorción de los distintos grupos oxigenados superficiales en función de la temperatura aplicada [3,5].

En la Tabla 2.2 se resumen las características de los reactivos utilizados para los tres tratamientos anteriores, junto con la función que ha desempeñado cada uno de ellos.

Tabla 2.2. Reactivos utilizados para los tratamientos de los soportes de CA

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	FINALIDAD
Ácido clorhídrico HCl	37%	Panreac	Disolución de metales
Ácido nítrico HNO ₃	65%	Panreac	Oxidación
Nitrógeno N ₂	análisis	Praxair	Gas de barrido en desorción de GOS

Para preparar las disoluciones necesarias se empleó agua con grado de pureza milliQ obtenida en un sistema de filtración Millipore, con resistividad específica máxima de 18,2 MΩ·cm. A continuación, se describe el procedimiento seguido en cada uno de los tratamientos realizados.

2.1.2.1. TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

El carbón activo suministrado por la casa comercial Norit fue sometido a tratamiento con HCl con el fin de disolver una parte de los elementos metálicos de su composición química. El procedimiento consistió en tratar 2 g de carbón con 20 mL de HCl 3,0 M durante 7 horas a temperatura ambiente. Una vez filtrado, el carbón resultante fue sometido a sucesivos lavados con agua milliQ hasta que se alcanzó un valor constante de pH. El material obtenido de esta manera fue secado durante 24 horas en una estufa a 80° C.

2.1.2.2. TRATAMIENTO CON ÁCIDO NÍTRICO

Los carbones activos suministrados por las casas comerciales Norit y Chemviron fueron sometidos a tratamiento con HNO_3 para oxidar su superficie. El procedimiento consistió en poner en contacto el carbón con HNO_3 concentrado (65%) en la proporción 1 g carbón/12,5 mL HNO_3 manteniéndolo en agitación a 400 rpm durante 4 horas a temperatura ambiente. Después se filtró el carbón resultante y se sometió a sucesivos lavados con agua milliQ hasta alcanzar un valor de pH constante. Los carbones activos obtenidos de esta manera fueron secados durante 24 horas en una estufa a 80°C y, posteriormente, sometidos a tratamiento térmico en atmósfera de aire durante 4 horas a 200°C en una mufla. Por otro lado, una porción del carbón activo Chemviron fue calcinado a 300°C en aire durante 4 horas.

2.1.2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Los tres carbones activos comerciales, así como el carbón Norit tratado previamente con HCl, fueron sometidos a tratamiento térmico en N_2 durante 4 horas a 900°C . El tratamiento se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de diámetro interno de 50 mm y longitud del lecho de 5 cm, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente y un caudal constante de nitrógeno de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ en condiciones normales (c.n.). De esta misma manera también se sometió a tratamiento térmico en N_2 durante 4 horas a 500°C el carbón activo Norit tratado previamente con ácido nítrico.

2.1.3. NOMENCLATURA DE LOS CARBONES ACTIVOS

Con el fin de facilitar el seguimiento de los resultados que se presentan en esta memoria se ha adoptado un sistema de nomenclatura para los carbones activos que se muestra en la Tabla 2.3, junto con los tratamientos aplicados a cada soporte.

Se ha empleado la letra C, seguida de la inicial de la casa comercial de cada carbón para distinguir los tres soportes comerciales. Los tratamientos se han señalado con las siguientes iniciales: N tratamiento en nitrógeno, H tratamiento con HCl, O tratamiento de oxidación con HNO_3 . Además, en los carbones suministrados por Chemviron oxidados con ácido nítrico, se ha añadido su temperatura de calcinación para diferenciarlos.

Tabla 2.3. Nomenclatura de los carbones activos estudiados

CARBÓN	SUMINISTRADOR	TRAT. ÁCIDO	TRAT. TÉRMICO
CM	Merck	---	---
CN	Norit	---	---
CC	Chemviron Carbon	---	---
CMN	Merck	---	900° C, 4h, N ₂
CNN	Norit	---	900° C, 4h, N ₂
CCN	Chemviron Carbon	---	900° C, 4h, N ₂
CNH	Norit	25° C, 7h, HCl 3M	Secado
CNHN	Norit	25° C, 7h, HCl 3M	Secado / 900° C, 4h, N ₂
CNO	Norit	25° C, 4h, HNO ₃ (65%)	Secado / 200° C, 4h, Aire
CNON	Norit	25° C, 4h, HNO ₃ (65%)	Secado / 200° C, 4h, Aire / 500° C, 4h, N ₂
CCO200	Chemviron Carbon	25° C, 4h, HNO ₃ (65%)	Secado / 200° C, 4h, Aire
CCO300	Chemviron Carbon	25° C, 4h, HNO ₃ (65%)	Secado / 300° C, 4h, Aire

2.2. CATALIZADORES Fe/CA

Los catalizadores preparados en este trabajo son sistemas constituidos por un soporte de carbón activo sobre el que se ha depositado la fase activa de hierro, catalizadores Fe/CA. Para ello se ha utilizado un método habitual y sencillo de preparación de catalizadores como es la impregnación húmeda incipiente.

2.2.1. PRECURSORES DE LA FASE ACTIVA

Como precursores de la fase activa de hierro se han utilizado una sal de nitrato de hierro en disolución acuosa y un carbonilo de hierro en medio orgánico. En la Tabla 2.4 se muestran las características de los precursores y reactivos empleados.

Tabla 2.4. Precursores de hierro y reactivos empleados en la preparación de catalizadores

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	FINALIDAD
Nitrato de hierro (III) Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	98%	Sigma-Aldrich	Precursor Fe
Pentacarbonilo de hierro Fe(CO) ₅	99,999%	Aldrich	Precursor Fe
n-Hexano	95%	Sigma-Aldrich	Disolvente orgánico

En todas las preparaciones que se realizaron empleando disoluciones acuosas de nitrato de hierro se utilizó agua con grado de pureza milliQ.

2.2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE

La impregnación húmeda incipiente es uno de los métodos de preparación de catalizadores más simples y directos para depositar un metal sobre un soporte catalítico [6,7]. La metodología consiste en llenar todos los poros del soporte con una disolución del precursor del metal correspondiente, con suficiente concentración para alcanzar en el catalizador final el valor de recubrimiento del metal deseado.

Se prepararon catalizadores por impregnación húmeda incipiente en medio acuoso, utilizando nitrato de hierro (III) como sal precursora y un volumen de disolución aproximadamente un 30% superior al volumen total de poros del soporte, para minimizar errores experimentales. De este modo se obtuvieron catalizadores con un 4% de Fe nominal sobre los tres soportes comerciales originales y los soportes modificados a partir del carbón Norit. Asimismo, utilizando el carbón activo de la casa Norit, se han preparado también otros catalizadores con un 2% de Fe nominal siguiendo el protocolo anterior y también por impregnación húmeda incipiente en etapas sucesivas. Este último método consistió en introducir inicialmente un 1% de Fe sobre el soporte y, una vez estabilizado por calcinación, se procedió a depositar el otro 1% de fase activa.

Por otro lado, los tres soportes originales de carbón activo fueron también sometidos a impregnación en medio orgánico con una disolución de pentacarbonilo de hierro en n-hexano. La impregnación de los soportes se llevó a cabo inmediatamente después de realizar la mezcla del pentacarbonilo y n-hexano en atmósfera inerte, para evitar la degradación del primero por efectos del aire y la luz. Se obtuvieron en este caso catalizadores soportados con un 4% como valor nominal de Fe.

2.2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Una vez finalizada la incorporación de la fase activa en el correspondiente soporte, se

llevaron a cabo las etapas de secado y calcinación para estabilizar la fase activa de hierro en el catalizador final. Todos los catalizadores fueron sometidos a una etapa de secado durante 3 horas a temperatura ambiente y después, durante 12 horas en una estufa en atmósfera de aire a 70° C. Posteriormente se llevó a cabo el tratamiento térmico de los catalizadores en una mufla a 200° C ó 250° C, según el caso, durante 4 horas en atmósfera de aire. La temperatura en todos los tratamientos se alcanza con una velocidad de calentamiento de 5° C·min⁻¹.

2.2.4. NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES Fe/CA

Con el fin de facilitar el seguimiento de los resultados que se presentan en esta memoria se ha adoptado un sistema de nomenclatura de los catalizadores que se muestra en la Tabla 2.5, junto con el porcentaje nominal de hierro introducido, el método de preparación, el precursor de hierro y el tratamiento térmico final aplicado.

Tabla 2.5. Nomenclatura de los catalizadores preparados

	CATALIZADOR	%Fe	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
Soporte y precursor	Fe/CM-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
	Fe/CN-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
	Fe/CC-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
	Fe/CM-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire
	Fe/CN-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire
	Fe/CC-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire
Modificación del soporte	Fe/CNO-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
	Fe/CNON-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
%Fe y T	Fe/CN-3	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire
	Fe/CN-4	2	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
	Fe/CN-5	2	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire
Modificación del método	Fe/CN-6	2	Imp. Suces.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire

La clave de la nomenclatura utilizada consta del símbolo químico de la fase activa, Fe, seguido por el soporte utilizado en cada caso. A continuación el número final en los catalizadores indica las condiciones de preparación como viene descrito en la Tabla 2.5.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA

Se han determinado las distintas propiedades de los soportes y catalizadores con el objetivo de poder correlacionar sus características químico-físicas con su actividad catalítica en la reacción en estudio y poder diseñar de este modo nuevos sistemas catalíticos mejorados. En la Tabla 2.6 se resumen y clasifican todas las técnicas de caracterización utilizadas en función del tipo de información que proporcionan.

Tabla 2.6. Clasificación y resumen de las técnicas de caracterización químico-física empleadas

ANÁLISIS	DETERMINACIÓN	TÉCNICA
Elemental	Composición química.	Análisis elemental C, N, H, S ICP-OES
Estructural	Fases cristalinas, tamaño de fases cristalinas, proporción de material amorfo, grado de desorden, etc.	XRD Raman Análisis TG y TD TPO TEM y STEM
Morfológico y textural	Topografía superficial, área superficial, volumen y distribución de poros.	SEM Isotermas adsorción-desorción N ₂ Porosimetría intrusión Hg
Superficial	Acidez, grupos superficiales, estado de oxidación y Fe en superficie.	Medida pH slurry Valoraciones de Boehm FTIR XPS TPD

2.3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En este apartado se describen todas aquellas técnicas que se han empleado para conocer la composición química de los soportes y catalizadores en toda su masa.

2.3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL C, N, H, S

El análisis elemental de todas las muestras de carbón activo y de los catalizadores estudiados se llevó a cabo en un Analizador Elemental LECO CHNS-932. Esta técnica está

basada en la oxidación total de la muestra a través de una combustión instantánea y completa, donde se cuantifican las concentraciones de CO₂, H₂O y SO₂ mediante analizadores basados en espectroscopía infrarroja. El N₂ formado durante el análisis se determina mediante un detector de conductividad térmica.

2.3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión atómica es una técnica de análisis elemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones desde % en peso hasta partes por millón [8]. Esta técnica está basada en la excitación de un electrón desde su estado fundamental hasta un nivel energético superior, debida a la absorción de radiación electromagnética. El átomo así excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental emitiendo una radiación cuya energía es característica de cada elemento en particular, y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra analizada [8].

Los análisis del contenido en Fe y otros elementos metálicos en soportes y catalizadores se realizaron en un analizador ICP-OES Perkin Elmer, modelo Optima 3300 DV, equipado con un detector UV. La disgregación de las muestras se llevó a cabo mediante digestión ácida, vía microondas. Para la determinación de Fe se empleó una longitud de onda de 259,939 nm. Además se realizó un análisis semicuantitativo en los soportes de carbón activo comerciales llevando a cabo un barrido de longitudes de onda entre 170-782 nm.

2.3.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Para obtener información acerca de la estructura de los catalizadores Fe/CA y soportes de carbón activo se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico y térmico diferencial, oxidación a temperatura programada y microscopía electrónica de transmisión. A continuación se describe brevemente el fundamento de estas técnicas y las condiciones de análisis.

2.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, X Ray Diffraction) es una técnica muy utilizada para la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en un sólido. Los diagramas de difracción se obtienen mediante la medida de los ángulos en los que un haz de rayos X de longitud de onda determinada es difractado por la muestra. El espaciado entre dos planos (hkl), que es la base de la caracterización de fases y estructura de un material, está relacionado con el ángulo de difracción 2θ mediante la ley de Bragg [9].

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.1)$$

donde d es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Por otro lado, para determinar las dimensiones de un cristal se puede emplear la Fórmula de Scherrer [9]. Sin embargo, en este trabajo se ha empleado una modificación de esta fórmula para determinar la dimensión del cristal gráfico en el eje c , L_c , para carbones turbostráticos [10]:

$$L_c = \frac{0,45 \cdot \lambda}{\beta \cdot \sin \theta} \quad (2.2)$$

siendo 0,45 una constante relativa a un factor de forma del cristal y β la anchura de un pico seleccionado.

La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de las diferentes fases cristalinas. Por comparación de las distancia interplanares se puede determinar la fase existente, tomando como referencia las correspondientes a los compuestos puros [9]. Así, cada compuesto puro tiene un difractograma específico y unívoco recogido en las fichas estandarizadas ASTM en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) [11].

Las medidas de Difracción de Rayos X de los sólidos en polvo se realizaron en un

difractómetro de Rayos X Policristal XRD 3000 P Seifert, utilizando la radiación K_{α} del cobre (1,5406 Å) con filtro de níquel. Los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 5° y 90° con paso de barrido de $0,04^{\circ}\cdot s^{-1}$ y tiempo de acumulación de 5 s.

2.3.2.2. ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La espectroscopía Raman se basa en el efecto Raman, que se produce al irradiar una sustancia con luz de determinada longitud de onda, teniendo una longitud de onda distinta una parte de la luz dispersada [12]. Al irradiar una sustancia con luz monocromática, la mayoría de la dispersión de luz se produce de forma elástica, es decir, no se produce un intercambio energético neto entre la radiación y la muestra y, por tanto, la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la luz incidente, fenómeno denominado dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de la luz incidente produce un cambio en el estado vibracional del sistema y, en este caso, la luz dispersada tiene una longitud de onda distinta. Dentro de esta dispersión, conocida como dispersión Raman, existen dos tipos: la dispersión Stokes, en la que la longitud de onda final es mayor que la del haz incidente, y la anti-Stokes, que da lugar a una luz dispersa con longitud de onda menor que la del haz incidente [13].

De esta manera, la espectroscopía Raman mide frecuencias vibracionales como diferencias energéticas entre la luz incidente y la dispersada. Estas diferencias son independientes de la frecuencia del haz incidente. El espectro Raman se representa como intensidad frente a desplazamiento Raman, siendo éste la diferencia entre el número de onda de la luz dispersa y la de excitación.

La espectroscopía Raman es muy útil en la caracterización de sólidos, pues aporta información no sólo sobre la simetría del sistema, sino también sobre efectos relacionados con el tamaño de partícula y la presencia de defectos. De este modo, en materiales carbonosos se emplea esta técnica para determinar el grado de cristalinidad tanto en muestras con un alto grado de desorden, como son los carbones activos, como en el grafito o el diamante [14].

Los espectros Raman de los soportes de carbón activo comerciales se registraron en un equipo Renishaw Dispersive System 1000, con un detector refrigerado de detección de acoplamiento de carga (CCD, Charge-Coupled Detection) y un filtro holográfico Notch. Como

fuerza de excitación se utilizó un láser rojo, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, con una potencia de 100 mW. Los espectros se realizaron a temperatura ambiente y se acumularon 100 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3.2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL (TGA-DTA)

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) se basa en el registro de los cambios de peso que se producen en un material al someterlo a calentamiento o enfriamiento a una velocidad conocida y en una atmósfera controlada. Por otro lado, en el análisis térmico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis) se registran los cambios de temperatura que tienen lugar durante el tratamiento térmico con respecto a una sustancia de referencia térmicamente inerte. Cuando se realizan conjuntamente, estas técnicas permiten determinar pérdidas de humedad, descomposiciones y transformaciones de fase; información con la que se pueden establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo el tratamiento térmico de las muestras.

El análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial de todas las muestras, soportes y catalizadores sin tratamiento térmico, se ha realizado en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDT 851^e, de diseño horizontal con una balanza que detecta cambios de peso con una resolución de $1 \text{ }\mu\text{g}$. Dispone de un microhorno cilíndrico que alcanza temperaturas de 1100°C , con una precisión máxima de $\pm 0,25^\circ \text{C}$. La muestra, normalmente 10-20 mg, se introduce en un crisol de alúmina realizándose los análisis en caudal de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de aire, incrementando la temperatura hasta 1000°C desde temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de $5^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Mediante esta técnica se ha determinado también el contenido en cenizas de los soportes comerciales a partir de la masa residual al final de cada experimento.

En el caso de los carbones activos originales se realizaron también análisis de TGA-DTA en atmósferas sucesivas de N_2 y aire en las siguientes condiciones: en primer lugar se sometió la muestra a un caudal de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrógeno durante 4 horas a 900°C , alcanzando esta temperatura con una velocidad de calentamiento de $5^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A continuación, previo enfriamiento de la muestra en nitrógeno, se determinó la pérdida de masa en caudal de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de aire, incrementando la temperatura hasta 1000°C desde temperatura ambiente con

la misma velocidad de calentamiento. Este estudio se realizó con el objetivo de analizar la reacción de oxidación de los distintos carbones activos con aire, eliminando previamente la influencia de los grupos oxigenados superficiales que pudieran contener, análisis que da cierta información acerca de la estructura del carbón activo [15].

2.3.2.4. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

La oxidación a temperatura programada (TPO, Temperature Programed Oxidation) se empleó para determinar la naturaleza estructural de los soportes comerciales de carbón activo. Se basa en la combustión del carbón, por efecto de la temperatura para formar CO y CO₂. Dependiendo del grado de orden que presenten las estructuras carbonosas de la muestra, aparecen contribuciones de CO y CO₂ a distintas temperaturas, permitiendo evaluar el carácter más o menos ordenado del material [16,17].

Los experimentos de oxidación a temperatura programada con oxígeno de los soportes comerciales se han llevado a cabo utilizando un horno vertical con un programa de calentamiento de 10° C·min⁻¹ hasta 900° C, con un caudal continuo de 1 L·min⁻¹ de O₂ en c.n. El peso de muestra utilizado fue aproximadamente de 0,05 g. Se utilizaron reactores tubulares de cuarzo de 5 mm de diámetro interno. La salida del horno se acopló a un analizador con detector de IR, modelo Siemens Ultramat 23, que permite determinar las concentraciones de CO y CO₂ en la corriente de salida del reactor. La representación de la cantidad de CO y CO₂ frente a la temperatura de análisis da lugar a las curvas TPO. La deconvolución de los picos de las curvas TPO se realizó mediante ajuste con funciones gaussianas gracias al programa informático PeakFit 4.12.

2.3.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión y barrido (TEM, Transmission Electron Microscopy y STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy, respectivamente) permiten obtener información estructural y morfológica a nivel nanométrico. Mediante el empleo de esta técnica se pueden identificar las distintas fases existentes en las partículas del catalizador, analizando su composición mediante EDXS (Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva), su cristalinidad y la dispersión en la que se

encuentra la fase activa. En esta técnica un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada y transparente a los electrones. Después de atravesar la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada, que además, es aumentada con las lentes proyectoras y, finalmente, se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica [18].

Las muestras en polvo se dispersaron en etanol y se depositaron en una rejilla de cobre recubierta con un polímero orgánico. Una vez evaporado el alcohol se procedió al análisis en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100F, con una resolución de 0,19 nm, acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDXS) INCA x-sight de Oxford Instruments, utilizado para realizar análisis químico elemental.

2.3.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y TEXTURAL

El análisis textural completo de un sólido abarca la morfología de la superficie de las diferentes partículas que componen una muestra sólida. Esta morfología se refleja en la distribución espacial de los huecos y poros, así como su cuantificación para lo cual es necesaria la determinación de diferentes parámetros característicos, entre los que pueden destacarse:

- Superficie específica: superficie total por unidad de masa del sólido. En este sentido, la superficie interna se corresponde con la superficie debida a los microporos y mesoporos más pequeños del sólido, mientras que la superficie externa comprende fundamentalmente la superficie de forma de la partícula sólida así como la correspondiente a macro y mesoporos grandes, tamaños definidos a continuación.
- Volumen específico de poro: volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido. La IUPAC (de las siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poro atendiendo a su tamaño: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [19].
- Diámetro de poro: diámetro de la sección transversal de cada poro. En una gran mayoría de materiales la forma de los poros es considerada cilíndrica; sin embargo, los materiales de carbón activo presentan poros denominados laminares o “de rendija”.

- Distribución del tamaño de poro: representa el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se obtiene información sobre qué radios de poro son los más frecuentes y en qué cuantía se encuentran, proporcionando de este modo una mejor descripción de la estructura porosa de un material.

El estudio morfológico y análisis de la topografía de los materiales se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Para la medida de las variables texturales se han utilizado dos técnicas muy extendidas: la adsorción-desorción de gases, nitrógeno en particular, y la porosimetría de intrusión de mercurio.

2.3.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica que permite obtener información estructural y morfológica a nivel micrométrico sobre el tamaño y la forma de las partículas que constituyen un material sólido.

En un microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de keV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. El haz es desplazado sobre la superficie de la muestra gracias a un juego de bobinas deflectoras, rastreándola. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada y otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada antes de volver a emerger a la superficie. La intensidad de estas dos emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra [18].

Para este estudio se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N, acoplado a un analizador por energía dispersiva de rayos X de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight. Se utilizó un voltaje de 20 kV y se trabajó con un aumento máximo de 10.000x. Las muestras se dispersaron en un portamuestras recubierto de carbono y un adhesivo para mantener fijas las partículas de sólido.

2.3.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

Una isoterma de adsorción se define como la cantidad de gas adsorbido en un sólido a distintas presiones relativas de gas, manteniendo constante la temperatura. Cada punto de la isoterma obtenido representa un punto de equilibrio entre el volumen del gas adsorbido y la presión relativa del gas (P/P_0). Una vez alcanzadas presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/P_0 , conociéndose la curva resultante como isoterma de desorción. Las curvas de adsorción y desorción no tienen por qué coincidir en un determinado intervalo de presiones relativas. La diferencia entre ambas curvas se denomina ciclo de histéresis. Para un tipo de sólido, la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están relacionados con diferencias en la energía de interacción entre adsorbato y adsorbente y con la estructura porosa del sólido. La mayoría de las isotermas que se pueden encontrar en la bibliografía científica pertenecen a uno de los cinco tipos, denominados I a V, de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller [20] o del tipo VI añadido por la IUPAC [19]. Asimismo se reconocen cuatro tipos de bucles de histéresis [21].

Las medidas experimentales de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a -196°C en un equipo Tristar 3000. En general, las muestras fueron desgasificadas durante 24 horas a 250°C con una presión residual de 10^{-4} bar para asegurar que la superficie estuviera libre de especies adsorbidas. En el caso de las muestras usadas se desgasificaron durante 24 horas a 150°C en flujo de N_2 para no eliminar la materia orgánica que pudiera estar adsorbida.

Para la determinación de la superficie específica a partir de esta técnica, la IUPAC recomienda la metodología desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller [22], que desarrollaron la ecuación que hoy se conoce como BET (método BET). La ecuación BET relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa de adsorbato sobre el sólido. De esta forma, se calculó el valor de la superficie específica de los soportes y catalizadores preparados a partir de los datos correspondientes a presiones relativas entre 0,02 y 0,15.

El volumen de microporos se determinó a partir de la rama de adsorción de la isoterma mediante el método “t” aplicando la ecuación de Halsey [23,24]. En esta determinación se obtiene una recta representando el volumen adsorbido frente al parámetro t cuya pendiente se

relaciona con el área externa no asociada a los microporos. De esta forma, el área microporosa se obtuvo por diferencia entre el área BET y el área externa. Finalmente, el volumen de mesoporos se determinó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0,96 en la rama de desorción de la isoterma, zona equivalente al llenado de todos los poros de diámetro hasta 50 nm, restando al valor obtenido el volumen de microporos calculado por el método "t".

2.3.3.3. POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

La técnica de porosimetría de intrusión de mercurio se desarrolló para determinar el volumen y distribución del tamaño de poros de sólidos porosos en el intervalo de los macroporos, donde la adsorción de gases no puede ser aplicada. Se basa en el concepto de que el mercurio es un líquido que no moja las superficies, es decir, cuyo ángulo de contacto con la superficie sólida es mayor de 90° , por lo que requiere elevar la presión para forzarlo a entrar en los poros. La ecuación de Washburn relaciona el diámetro de poro con la presión necesaria para introducir el mercurio, teniendo como parámetros el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido y la tensión superficial del mercurio [25].

Los análisis de porosimetría de intrusión de mercurio se realizaron en un porosímetro Fison Instrument Pascal que consta de dos módulos 140 y 240, utilizando alrededor de 0,2 g de muestra, previamente secada a 110°C durante 16 horas. El módulo Pascal 140 se utilizó para la preparación de la muestra y para la medida de la porosidad en la región ultra-macroporosa (15.000-120.000 nm de diámetro), trabajando a baja presión, en el intervalo 0,1-400 kPa. El módulo Pascal 240 permite la determinación del volumen total y tamaño de poros con diámetros entre 7 y 15.000 nm, mediante la intrusión de mercurio a presiones entre 0,1-200 MPa.

Los volúmenes de mesoporos desde 7 a 50 nm y volúmenes de macroporos se obtuvieron aplicando la ecuación de Washburn a los datos obtenidos en la porosimetría. Se utilizó un ángulo de contacto de $140,3^\circ$ y una tensión superficial de mercurio de $0,480\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ a 25° , valores recomendados por la IUPAC [21].

2.3.4. ANÁLISIS QUÍMICO SUPERFICIAL

El análisis químico superficial de un catalizador es fundamental para llegar a entender su comportamiento en la reacción catalizada, dado que ésta tiene lugar fundamentalmente en la superficie catalítica. Para conocer la naturaleza química de la superficie, tanto de los soportes como de los catalizadores preparados, se han empleado distintas metodologías que abarcan desde valoraciones ácido-base como la determinación del pH de slurry o las valoraciones de Boehm, técnicas espectroscópicas de infrarrojo o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, hasta análisis térmicos.

2.3.4.1. MEDIDA DEL pH DE SLURRY Y VALORACIONES DE BOEHM

Para los materiales basados en carbones activos la medida del carácter ácido o básico de la superficie es relativamente compleja a través de las técnicas clásicas de caracterización de catalizadores, basadas en la adsorción en fase gas de moléculas con carácter ácido o básico. Sin embargo, para las reacciones en medio acuoso, una medida que da una buena indicación acerca del carácter ácido o básico superficial es la determinación del pH de la suspensión acuosa del sólido, que es lo que en terminología anglosajona se denomina “pH slurry” y que se relaciona con el pH del potencial de carga cero dando una buena indicación acerca de la carga electrónica superficial del material [2,26].

Para ello se determinó el pH de la disolución acuosa resultante de mantener 0,5 g de sólido en 10 mL de agua milliQ, con agitación continua y en un recipiente cerrado. Transcurridas 24 horas se filtró el agua resultante y se midió el pH con un pH-metro CRISON. Este procedimiento se repitió dejando la muestra durante distintos tiempos en agitación hasta que el pH medido alcanzó un valor constante [2,27].

En la misma línea, la acidez o basicidad de un carbón activo viene determinada por el contenido y tipo de grupos oxigenados superficiales que contenga. Así, se han realizado volumetrías ácido-base, conocidas como valoraciones de Boehm, con los soportes comerciales de carbón activo, con el fin de caracterizar su contenido en grupos funcionales superficiales ácidos y básicos [28,29].

Para ello se prepararon disoluciones de NaHCO_3 0,05 N, Na_2CO_3 0,05N, NaOH 0,05 y 0,25 N y HCl 0,05 N. Se pusieron en contacto 2 g de cada muestra con 70 mL de cada disolución, en botes de vidrio de 100 mL cerrados, se mantuvieron agitados a temperatura ambiente en un baño orbital a 200 rpm durante 3 días para alcanzar el equilibrio. A continuación, y previa separación del carbón, se valoró la disolución problema con disoluciones estándar de HCl 0,05 y 0,25 N (las disoluciones básicas) y NaOH 0,05 N (las disoluciones ácidas) hasta alcanzar su punto de equivalencia, definido por el viraje del indicador correspondiente, ya sea fenolftaleína o naranja de metilo. Asimismo, se realizó un análisis de las disoluciones utilizadas para cada determinación para obtener un blanco. La cantidad de ácido o base consumidos para la neutralización de los grupos superficiales del carbón se determinó por diferencia entre el volumen gastado por el blanco y el consumido por la disolución problema.

Tabla 2.7. Reactivos de laboratorio empleados en las Valoraciones de Boehm

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	FINALIDAD
Ácido clorhídrico HCl	37%	Panreac	Determinación GOS básicos
Carbonato de sodio Na_2CO_3	99,5%	Fluka	Determinación GOS ácidos
Bicarbonato de sodio NaHCO_3	99%	Panreac	Determinación GOS ácidos
Hidróxido sódico NaOH	97%	Panreac	Determinación GOS ácidos
Fenolftaleína $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	análisis	Sigma-Aldrich	Indicador valoración ácido-base
Naranja de metilo $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	análisis	Fluka	Indicador valoración ácido-base

Los reactivos empleados para llevar a cabo estos análisis se muestran en la Tabla 2.7. Todas las disoluciones empleadas se prepararon con agua milliQ.

2.3.4.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula [30]. La espectroscopía de infrarrojo aporta información, entre otros aspectos, sobre los enlaces presentes en una molécula. Aunque bajo la excitación por radiación infrarroja una molécula vibra en su conjunto, la influencia sobre un enlace del resto de la molécula es

relativamente pequeña. Esto se puede utilizar para la identificación de, por ejemplo, grupos funcionales en moléculas orgánicas. Para ello existen tablas que correlacionan la presencia de diferentes grupos funcionales con la aparición de determinadas bandas en el espectro IR [31].

Actualmente se utiliza mayoritariamente la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) que se basa en utilizar la interferencia entre dos haces de radiación. Con este método se reduce considerablemente el tiempo de adquisición respecto a la espectroscopía convencional y da lugar a espectros con mayor relación señal/ruido.

Los espectros de infrarrojo en transmisión descritos en este trabajo se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1650 FTIR, con una resolución de 4 cm^{-1} y acumulando 500 barridos. Las muestras fueron diluidas en pastillas de KBr.

2.3.4.3. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X Ray Photoelectron Spectroscopy) es una de las técnicas de análisis químico englobadas bajo el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) utilizada para determinar el estado químico y la composición superficial de materiales sólidos. Está basada en el efecto fotoeléctrico de forma que al irradiar una muestra con fotones de energía superior a la energía de enlace de los electrones de sus átomos, dichos electrones salen del sólido con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el fotón y la energía de enlace del electrón. En este sentido, aunque los rayos X utilizados pueden penetrar unas pocas micras en una muestra sólida, sólo los electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie pueden salir del sólido. Este hecho se debe a que los fotoelectrones producidos en las capas más internas sufren colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía tal que no pueden abandonar la superficie del material. De esta forma, esta técnica es especialmente sensible para análisis químico superficial, proporcionando información química de las 5-10 primeras capas atómicas del sólido.

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética o, más comúnmente, frente a su energía de enlace. Las variaciones de energía de enlace de un elemento, respecto a su estado no combinado, se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos

analizados, dado que cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características [32,33].

Se han realizado análisis de todas las muestras por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los espectros fotoelectrónicos se obtuvieron utilizando un espectrómetro VG ESCALAB 200R equipado con un analizador hemisférico y operando con una fuente de rayos X no monocromática de Mg K α ($h \cdot \nu = 1253,6$ eV). La fuente de rayos X operó a 10 mA y 12 kV. Se han realizado espectros de detalle de los elementos más importantes en las muestras: hierro, carbono y oxígeno. Para eliminar el efecto de carga, las energías de enlace se corrigieron utilizando como patrón el pico C1s (Energía de enlace 284,6 eV).

En todos los casos el espectro XPS se resolvió en varias componentes, cada componente se ajusta a la curva experimental con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0, escogiendo el mejor ajuste mediante minimización de residuos χ^2 . Las relaciones atómicas de los elementos en superficie se obtuvieron a partir de la siguiente ecuación [34]:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j} \quad (2.3)$$

donde n_i es el número de átomos por cm^3 del elemento i , I_i es la intensidad del pico y S_i es su factor de sensibilidad atómica.

2.3.4.4. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA EN NITRÓGENO (TPD)

La desorción térmica programada (TPD, Temperature Programed Desorption) se empleó para determinar la naturaleza química de la superficie del carbón activo y los catalizadores correspondientes. Se basa en la descomposición, por efecto de la temperatura, de los distintos grupos oxigenados superficiales del material de carbón para formar CO(g) y CO₂(g) al calentar la muestra en atmósfera de un gas inerte. Los distintos grupos oxigenados se desorben a distinta temperatura, lo que permite distinguir en las curvas de desorción grupos oxigenados superficiales de diferente naturaleza [3,5]

Los experimentos de desorción a temperatura programada en nitrógeno (TPD-N₂), tanto de los soportes como de los catalizadores, se han llevado a cabo utilizando un horno vertical con un programa de calentamiento de 10° C·min⁻¹ hasta 900° C, con un caudal continuo de 1 L·min⁻¹ de N₂ en C.N. El peso de muestra utilizado fue aproximadamente de 0,1 g. Se utilizaron reactores tubulares de cuarzo de 5 mm de diámetro interno. La salida del horno se acopló a un analizador con detector de IR, modelo Siemens Ultramat 23, que permite determinar las concentraciones de CO y CO₂ en la corriente de salida del reactor. La representación de la cantidad de CO y CO₂ frente a la temperatura de análisis da lugar a las curvas TPD. La deconvolución de los picos de las curvas TPD se realizó mediante ajuste con funciones gaussianas gracias al programa informático PeakFit 4.12.

2.4. SISTEMAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍAS PARA EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este apartado se describen todas las instalaciones y los procedimientos utilizados para estudiar la actividad de los soportes y los catalizadores en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, así como los métodos de análisis empleados. Asimismo, los experimentos realizados se han agrupado en función de la metodología empleada distinguiéndose entre ensayos realizados en régimen de operación discontinuo y continuo.

2.4.1. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN RÉGIMEN DISCONTINUO

La gran mayoría de los ensayos para evaluar la actividad catalítica en discontinuo se han llevado a cabo en recipientes de vidrio con un volumen de 100 mL (50 mL de reacción) cerrados. La agitación y mantenimiento de la temperatura de los reactores se ha realizado en un baño orbital termostatzado modelo SW22 de JULABO con velocidad de agitación equivalente a 200 rpm, con la que se considera que se alcanza mezcla perfecta. Para operar en discontinuo con este volumen de reacción y poder realizar un muestreo suficiente, el seguimiento de la reacción se realizó en reactores independientes para cada tiempo, con el fin de no modificar el volumen de reacción durante el transcurso de la misma. En la Figura 2.1 se presenta un esquema general del sistema experimental.

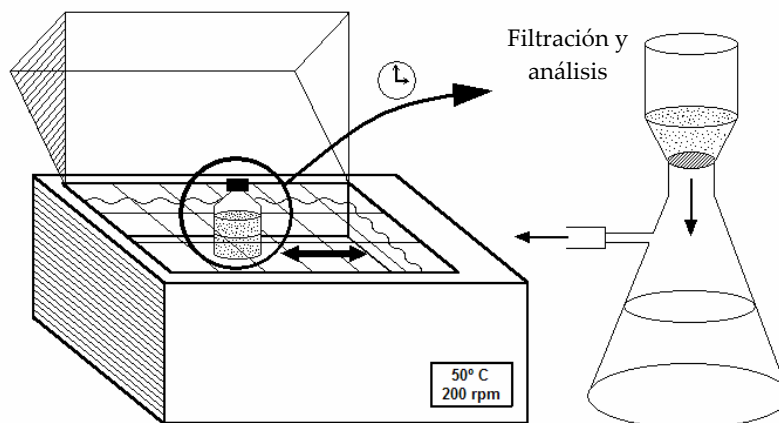


Figura 2.1. Esquema del agitador orbital

Todas las muestras fueron filtradas inmediatamente mediante filtros de fibra de vidrio (Albet FV-C, $\varnothing = 47$ mm) o con filtros de jeringa de PTFE (Teknokroma, $\varnothing = 25$ mm, $0,45 \mu\text{m}$), según la cantidad de muestra necesaria para el análisis. El catalizador se utilizó en forma de polvo tamizado para que tuviera un tamaño de partícula menor de $100 \mu\text{m}$ y minimizar los problemas de difusión durante la reacción. El pH inicial del medio de reacción se ajustó en todos los casos con HCl para obtener pH = 3 y con NaOH en las reacciones realizadas a pH = 9. Esta metodología se utilizó para llevar a cabo los experimentos de adsorción de fenol e intermedios aromáticos, la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno analizando la concentración de H_2O_2 , la oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 y para los análisis de estabilidad de los catalizadores en ácido oxálico.

2.4.1.1. ADSORCIÓN DE FENOL

Los experimentos de adsorción de fenol sobre los soportes de carbón activo y los catalizadores se llevaron a cabo poniendo en contacto 25 mg de sólido con 50 mL de disolución de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de fenol a pH = 3 y temperatura de 50°C . Asimismo, con los soportes comerciales de carbón activo se estudió el efecto de la variación del pH inicial en 3, 6 y 9 en la adsorción de fenol. El tiempo máximo analizado fue en todos los casos de 240 min y se analizó la concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución o del fenol, según el caso.

2.4.1.2. OXIDACIÓN DE FENOL CON H_2O_2

Los experimentos realizados para estudiar la oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 en régimen discontinuo se llevaron a cabo empleando $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador, una concentración inicial de fenol de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de H_2O_2 de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ó $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondiente a la cantidad estequiométrica o al doble de esta cantidad, necesaria para oxidar todo el fenol a CO_2 y agua. La temperatura de operación fue en todos los casos de 50°C y el pH inicial de 3. Además, con los soportes comerciales de carbón activo se estudió también la variación del pH inicial en 3, 6 y 9. El catalizador se añadió en todos los casos al final con la disolución de reacción a la temperatura correspondiente, lo que marca el inicio de la reacción. El tiempo máximo analizado en todos los casos fue de 240 min. Se determinaron las concentraciones de carbono orgánico total (COT), fenol e intermedios aromáticos, ácidos de cadena corta, H_2O_2 y Fe en disolución a todos los tiempos de reacción analizados.

2.4.1.3. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES CON ÁCIDO OXÁLICO

Los ensayos de estabilidad en ácido oxálico se realizaron poniendo en contacto $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador con 50 mL de ácido oxálico de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH inicial 3. La temperatura fue de 50°C y el tiempo máximo analizado de 240 min. Se determinó la concentración de Fe en disolución a lo largo de la duración del experimento.

2.4.1.4. DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Para estudiar la reacción de descomposición de H_2O_2 se han utilizado dos metodologías diferentes en el análisis. Por un lado, se han realizado experimentos en los que se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción a lo largo del tiempo. Estos ensayos se realizaron en el baño de agitación orbital según el procedimiento descrito al comienzo del apartado 2.4.1 de esta memoria. Por otro lado, se ha determinado el volumen de oxígeno que se forma en la reacción, utilizando como reactor discontinuo un matraz de 500 mL cerrado herméticamente y conectado a un sistema de medición del volumen de gas que se muestra con detalle en el apartado 2.4.3.2 de este capítulo.

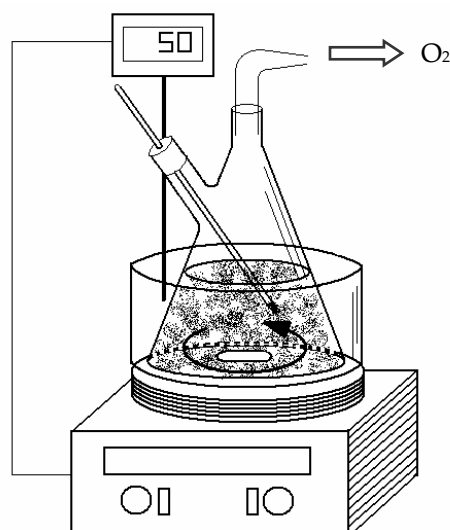


Figura 2.2. Sistema experimental para experimentos de descomposición de H_2O_2 con determinación de O_2

La agitación se llevó a cabo mediante una placa agitadora/calefactora SELECTA a 700 rpm y se mantuvo la temperatura constante mediante un controlador de temperatura acoplado a la placa. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de la instalación experimental empleada.

Además, en el estudio de la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno se han realizado dos tipos de experimentos empleando las dos metodologías de análisis anteriores: experimentos de descomposición directa de H_2O_2 y experimentos en presencia de un compuesto orgánico captador de radicales libres.

❖ Estudio de la descomposición catalítica de H_2O_2

Los experimentos de descomposición de peróxido de hidrógeno con los soportes de carbón activo se realizaron a 50°C con una dosis de $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbón. Se varió el pH inicial de reacción en 3, 6 y 9. Con los soportes de carbón activo modificados y los catalizadores Fe/CA se siguió el mismo procedimiento analizando la reacción sólo a pH inicial de 3. Todos estos ensayos se realizaron en el agitador orbital (Figura 2.1). El tiempo máximo analizado fue de 240 min y se determinó la concentración de H_2O_2 en disolución a lo largo del tiempo de reacción.

Asimismo, se repitieron las reacciones a pH inicial de 3 y con $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tanto de H_2O_2 como de catalizador en el sistema experimental con medición de oxígeno (Figura 2.2), con los carbones activos originales y los catalizadores Fe/CA. El tiempo analizado fue variable dependiendo de la velocidad de la reacción y, en todos los casos, se alcanzó la descomposición total del peróxido de hidrógeno inicial.

❖ Estudio de la descomposición catalítica de H_2O_2 en presencia de un “atrapador”

Para realizar un estudio más profundo de la reacción de descomposición de H_2O_2 se realizaron experimentos en presencia de metanol, un conocido “atrapador” de radicales libres que reacciona rápidamente con los $\bullet\text{OH}$ formados en la reacción objeto de estudio. Estos experimentos se realizaron en el sistema experimental mostrado en la Figura 2.2. Para todos los catalizadores analizados y los soportes comerciales se mantuvieron las mismas condiciones de pH = 3, temperatura de 50°C , $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador. La concentración seleccionada de metanol fue de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, en gran exceso con respecto al peróxido de hidrógeno, tras analizar distintas concentraciones entre 5 y $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Además, se realizó un estudio previo con una sal de sulfato de hierro (II) disuelta, con una concentración de hierro de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la misma concentración de metanol y H_2O_2 para comprobar que la concentración de metanol elegida fuera suficiente para atrapar todos los radicales hidroxilo formados. El tiempo analizado fue variable hasta el final de la evolución del oxígeno, según cada caso. Por último, con un catalizador seleccionado se llevó a cabo la reacción de oxidación de fenol, en las condiciones del apartado 2.4.1.2 y en el sistema experimental de la Figura 2.2, analizando la formación de oxígeno en el transcurso de la misma.

2.4.1.5. EXTRACCIÓN CON HIDRÓXIDO SÓDICO

Todos los catalizadores usados después de la reacción de oxidación de fenol fueron sometidos a una extracción con NaOH con el fin de analizar la cantidad de materia orgánica que ha quedado adsorbida tras el proceso. Para ello se pusieron en contacto 20 mg del catalizador usado con 50 mL de disolución NaOH de concentración 1 M, con pH de aproximadamente 12. La desorción del fenol y sus productos de oxidación adsorbidos se produce debido a la formación de las sales solubles de sodio a este pH [35,36]. Esta suspensión se mantuvo agitada en el baño orbital de la Figura 2.1 durante 5 horas a 85°C . La disolución

resultante se filtró para eliminar el catalizador, se acidificó con HCl y se determinó su contenido en COT. Cada catalizador fresco fue sometido a la misma operación con el fin de obtener un blanco de esta medida. Varios experimentos previos realizados con un catalizador que contenía adsorbida una cantidad conocida de fenol, catecol, hidroquinona y p-benzoquinona, demostraron que con este procedimiento se extrae en torno al 90% del COT adsorbido, por lo que los resultados extraídos no han sido considerados de forma rigurosamente cuantitativa.

2.4.2. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN RÉGIMEN CONTINUO: ESTUDIO CINÉTICO Y TIEMPO DE VIDA DEL CATALIZADOR

Todos los experimentos para el estudio cinético y de larga duración se han realizado en modo continuo de operación en un reactor de 250 mL de fondo esférico, agitado magnéticamente. En la Figura 2.3 se puede observar un esquema de la instalación experimental utilizada.

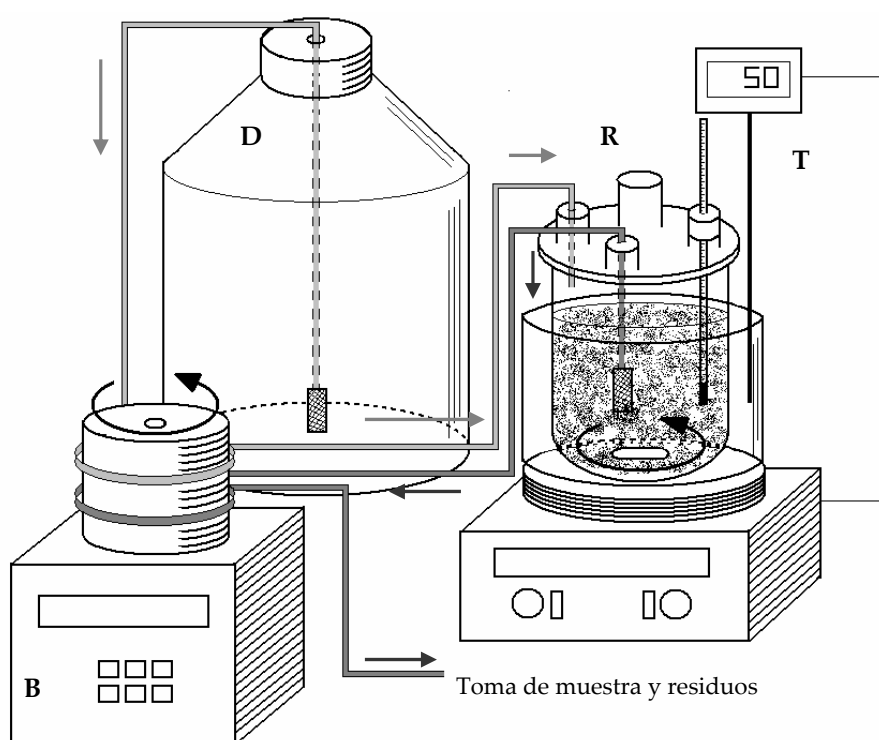


Figura 2.3. Esquema del reactor continuo

El diseño incluye 4 entradas en la parte superior: una para la dosificación de la disolución de entrada al reactor, otra para la salida de la mezcla reaccionante, otra para el registro de temperatura y la boca central que se empleó para la adición del catalizador al comienzo del experimento. La disolución alimento al reactor se bombea desde un depósito (D) de 5 L de capacidad, mediante una bomba peristáltica multicanal (B) de RAININ modelo RP-1, que suministra un caudal variable entre 0,1 y 20,6 mL·min⁻¹, lo que permitió variar el tiempo de residencia hidráulico entre 12 min y 42 h. Para mantener el volumen de reacción constante de 250 mL, se empleó un segundo canal de la bomba peristáltica (B) que succionaba el líquido por encima de un cierto nivel. Para evitar pérdidas de catalizador sólido durante los ensayos, se colocó un filtro de disolvente HPLC de Varian ($\varnothing = 2 \mu\text{m}$) en la toma del segundo canal de la bomba peristáltica (B).

La temperatura se mantuvo constante en el reactor gracias a una placa agitadora/calefactora IKA RCT basic provista de una sonda y controlador de temperatura (T) inmersa en un baño de silicona que rodeaba el reactor (R). En todos los experimentos el catalizador se utilizó en polvo con un tamaño de partícula tamizado entre 63 y 100 μm para evitar en lo posible problemas de difusión. La agitación se mantuvo constante a 650 rpm tras realizar algunos experimentos previos. La toma de muestra se realizó siempre a la salida del reactor y se filtró mediante filtros de jeringa PTFE (Teknokroma, $\varnothing = 25 \text{ mm}$, 0,45 μm) antes del análisis.

2.4.2.1. OXIDACIÓN DE FENOL CON H₂O₂

La masa de catalizador de Fe/CA utilizada se varió entre 0,5 y 4 g variando el caudal de entrada al reactor entre 10 y 0,13 mL·min⁻¹, empleando en todos los casos un pH inicial de 3. La concentración de fenol se varió entre 100 y 200 mg·L⁻¹ y la concentración inicial de H₂O₂ se varió entre 0,5 y 1 veces la cantidad estequiométrica necesaria para mineralizar todo el fenol inicial. La temperatura se analizó a 50°, 75° y 90° C. En todos los casos se llenó el reactor fijando un caudal inicial y se esperó a que las condiciones de temperatura fueran estables para añadir el catalizador, momento inicial de la reacción. Una vez alcanzado el estado estacionario, cuando las concentraciones de todas las especies permanecieron constantes en el tiempo, se procedió a cambiar el caudal para proseguir el estudio.

2.4.3. MÉTODOS Y EQUIPOS DE ANÁLISIS

A continuación se detallan tanto los métodos como los equipos empleados para el análisis de los compuestos presentes en disolución en cada experimento y el seguimiento de las reacciones estudiadas.

2.4.3.1. CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN DISOLUCIÓN

La medida de la concentración de agua oxigenada se ha realizado empleando el método colorimétrico estándar del oxisulfato de titanio [37]. Este procedimiento analítico está basado en la reacción entre el oxisulfato de titanio $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ con el H_2O_2 presente en la disolución formando un peroxocomplejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia se encuentra en torno a una longitud de onda de 410 nm. La medida puede verse alterada en el caso de muestras que presenten color amarillento, en cuyo caso fue necesario realizar un blanco previo. El procedimiento para determinar la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución a lo largo del tiempo de reacción fue el siguiente:



Para la medida se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, modelo UV 2100 de Shimadzu, determinando la absorbancia de la muestra a 410 nm y habiendo realizado previamente un calibrado.

En algunas muestras de reacción, la concentración de H_2O_2 se ha determinado además mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un detector de fotodiodo Array. Los detalles de análisis por HPLC se comentan en el apartado 2.4.3.4 de este capítulo.

2.4.3.2. MEDIDA DE OXÍGENO GAS

La determinación del volumen de oxígeno formado en las reacciones de descomposición de H_2O_2 se realizó mediante eudiometría. Para ello se dispuso el reactor cerrado herméticamente y conectado mediante un tubo de goma con una probeta invertida que se encontraba inmersa en un baño de agua tal y como se muestra en la Figura 2.4. Entre el

reactor y la probeta, además, se colocó una trampa de CO₂ compuesta por NaOH y un tamiz molecular que se renovó en cada experimento.

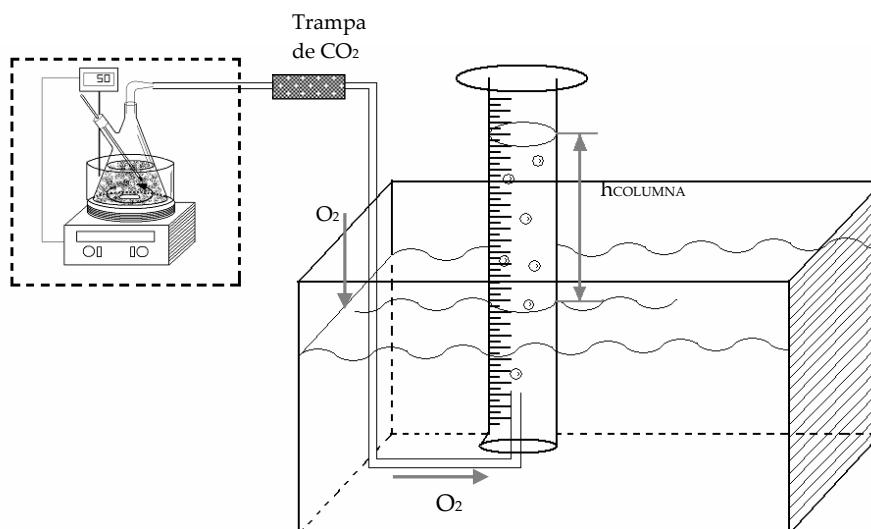


Figura 2.4. Instalación experimental para la medición de oxígeno gas

Mediante este montaje experimental se determinó el volumen de gas formado con el tiempo en la reacción estudiada. Dado que el sistema está cerrado y la presión es variable, se determinó la presión de oxígeno (P_{O_2}) teniendo en cuenta la variación de altura de la columna de agua ($h_{COLUMNA}$) y la presión de vapor de agua a la temperatura del gas ($P_{V_{H_2O}} = 17,54 \text{ mmHg}$), según la ecuación:

$$P_{O_2} = P_{ATM} - \rho_{H_2O} \cdot g \cdot h_{COLUMNA} - P_{V_{H_2O}} \quad (2.4)$$

donde P_{ATM} es la presión atmosférica del día y g es la aceleración de la gravedad. De esta forma, a partir de la lectura del volumen de oxígeno formado, aplicando la ley de los gases ideales, se determinó el número de moles de oxígeno en cada experimento a partir de la presión corregida. Experimentos previos realizados acoplado un termómetro al sistema demostraron que la temperatura del gas acumulado en la probeta después de recorrer la conducción, era de $25 \pm 2^\circ \text{C}$, por lo que se ha considerado este valor para determinar los moles de oxígeno formados según la Ley de los Gases Ideales.

Asimismo, mediante la ley de Henry, se consideró la cantidad de oxígeno que podría estar disuelto en el medio de reacción:

$$P_{O_2} = H_e \cdot C_{O_2}^* \quad (2.5)$$

donde P_{O_2} es la presión parcial de oxígeno en el gas que encierra el reactor, H_e es la constante de solubilidad de Henry del oxígeno a la temperatura de trabajo y $C_{O_2}^*$ es la concentración de oxígeno disuelto en equilibrio con el gas, para un sistema ideal en agua ultrapura. Se realizaron estos cálculos suponiendo un sistema ideal, sin embargo, la cantidad de oxígeno disuelto fue muy poco significativa frente al gas formado y, por tanto, se consideró despreciable esta contribución al total del oxígeno formado.

2.4.3.3. CONCENTRACIÓN DE HIERRO EN DISOLUCIÓN

Se ha analizado la concentración de hierro total en el medio a lo largo del tiempo de reacción para cuantificar la lixiviación de la fase activa del catalizador. Se utilizó el método colorimétrico estandarizado de la o-fenantrolina [38]. Este método está basado en una reacción de complejación de la o-fenantrolina (25% en peso en HCl 0,1 N) con el Fe^{2+} presente en el medio. Se forma el complejo estable ferroína de color rojizo que presenta un máximo de absorbancia a 510 nm. Para determinar la concentración de Fe total en disolución se añade previamente cloruro de hidroxilamina al 10%, que reduce todo el Fe^{3+} de la muestra a Fe^{2+} . El procedimiento utilizado fue el siguiente:

4 mL muestra + 0,5 mL cloruro de hidroxilamina + 0,5 mL o-fenantrolina

En el caso de muestras con color podrían aparecer interferencias en la medida y por tanto fue necesario realizar un blanco en ausencia de o-fenantrolina.

La concentración del hierro presente en las muestras se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis modelo UV 2100 de Shimadzu, midiendo la absorbancia a 510 nm, previo calibrado.

2.4.3.4. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, INTERMEDIOS AROMÁTICOS Y ÁCIDOS DE CADENA CORTA

Las concentraciones de fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona, resorcinol, ácido fumárico, ácido maléico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico y H_2O_2 se determinaron por varios métodos, todos ellos basados en la cromatografía líquida: cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía iónica (IC).

En primer lugar, para la detección y cuantificación de los principales compuestos aromáticos: fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y resorcinol; se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución equipado con un sistema de detección UV-VIS Diodo Array modelo ProStar 335 y una bomba 9012 de Varian (HPLC-1). Como fase estacionaria se ha utilizado una columna Nucleosil C18 de 5 μm de tamaño de partícula, 150 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro, que se mantuvo a 40° C. Como fase móvil se empleó una mezcla metanol:agua ácida (0,1 % ácido acético) en proporción 20:80 con un caudal de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La inyección de cada muestra se realizó mediante un inyector automático a 15° C y con un volumen de 45 μL . Para la cuantificación se ha utilizado la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, que se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones estándar del analito. La detección de los compuestos se realizó a 275 nm, longitud de onda a la cual todas las especies medidas presentan valores altos de absorbancia.

Los ácidos orgánicos se han determinado mediante un cromatógrafo iónico (IC) con supresor, modelo 790 Personal IC de Metrohm. Se ha utilizado como fase estacionaria una columna modelo Metrosep A Supp 5. La fase móvil estaba constituida por una disolución tampón de NaHCO_3 y Na_2CO_3 de concentraciones 1,0 y 3,2 mM, respectivamente, con un caudal de 0,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y la supresión se realiza con H_2SO_4 diluido. La detección de los compuestos se realiza mediante medidas de conductividad y la concentración se determinó mediante previo calibrado teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y concentración.

Por último, se ha puesto a punto otro método para la determinación conjunta de aromáticos y ácidos de cadena corta utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución LC-920 de VARIAN equipado con un sistema de detección UV-Vis Diodo Array (HPLC-2). Como fase estacionaria se ha empleado una columna Polaris C18 de 3 μm de tamaño de

partícula, 250 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro interno. Durante el análisis la temperatura permanece constante a 30° C. Como fase móvil se ha utilizado una mezcla de agua ácida (0,1% ácido fosfórico) y metanol con proporciones según el siguiente gradiente de disolvente: 100% de agua hasta el minuto 12, subida lineal hasta 10% de metanol desde el minuto 12 al 24, subida lineal hasta 20% de metanol desde el minuto 24 hasta el 27 y mantenidas estas proporciones hasta el minuto 35, después es necesario un tiempo de equilibrado de 10 min al 100% de fase acuosa antes del siguiente análisis. El caudal se mantuvo constante a 1 mL·min⁻¹. La inyección de cada muestra se realizó mediante un inyector automático con un volumen de 45 µL. Cabe destacar que con este método se puede determinar simultáneamente la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra. Para la cuantificación se ha utilizado la relación entre el área del pico y la concentración del contaminante, que se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones estándar de todos los analitos. La detección de los compuestos se realizó a 215 nm, longitud de onda a la cual todas las especies medidas presentan absorbanza significativa en la región UV.

Tabla 2.8. Tiempos de retención (min) de los compuestos según las distintas técnicas cromatográficas

COMPUESTO	HPLC-1	IC	HPLC-2
Fenol	12,0	----	35,2
Catecol	5,6	----	23,9
Hidroquinona	3,1	----	11,6
p-Benzoquinona	7,1	----	22,5
Resorcinol	4,8	----	20,7
Fumárico	----	44,9	9,0
Maléico	----	28,0	7,2
Malónico	----	29,1	4,8
Oxálico	----	32,0	3,3
Acético	----	6,2	5,4
Fórmico	----	7,2	3,7
Peróxido de hidrógeno	----	----	3,0

En todos los casos, los resultados obtenidos por los tres métodos fueron comparables, si bien, la cuantificación del ácido acético por cromatografía iónica puede verse afectada por la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio que distorsiona el cromatograma en los

primeros minutos del análisis. También la cuantificación de los ácidos malónico y fórmico por HPLC puede resultar difícil por la presencia de algunos compuestos sin identificar en las muestras de reacción, dada su baja absorbancia en UV. A modo comparativo, en la Tabla 2.8 se muestran los tiempos de retención de todos los compuestos analizados según el método empleado.

2.4.3.5. DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

La concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución fue determinada mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC-V CSH de Shimadzu que mide la concentración de carbono total, carbono inorgánico y de carbono orgánico total por diferencia con los dos anteriores.

El COT se determina oxidando la muestra a analizar con aire a 680° C en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de Pt/Al₂O₃. El CO₂ formado en el proceso es cuantificado mediante un analizador de IR no dispersivo. Por otro lado, para la determinación de la concentración de carbono inorgánico, se inyecta una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico al 25%, todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos se desprenden en forma de CO₂, cuya concentración es de nuevo cuantificada en el detector de IR. Por diferencia se obtiene la concentración final de carbono orgánico total. Se han realizado calibrados para el carbono total con ftalato ácido de potasio y para el carbono inorgánico con carbonato y bicarbonato sódico anhidro.

2.4.4. REACTIVOS EMPLEADOS

En los experimentos de actividad catalítica y métodos de análisis se han utilizado distintos reactivos de laboratorio que se detallan en la Tabla 2.9 junto con la casa comercial que los suministra, su pureza y la aplicación que han tenido en el trabajo.

En todos los casos en los que fue necesario la preparación de disoluciones acuosas se empleó agua con grado de pureza milliQ.

Tabla 2.9. Reactivos de laboratorio empleados en el desarrollo del trabajo

REACTIVO	PUREZA	SUMINISTRADOR	APLICACIÓN
Fenol C_6H_5OH	99,5%	Panreac	Oxidación catalítica, análisis HPLC y cromatografía iónica, adsorción, estabilidad*
Catecol $C_6H_4(OH)_2$	99,5%	Fluka	
Hidroquinona $C_6H_4(OH)_2$	99,5%	Riedel-de Haën	
p-Benzoquinona $C_6H_4O_2$	99,5%	Fluka	
Resorcinol $C_6H_4(OH)_2$	99%	Aldrich	
*Ácido oxálico $C_2H_2O_4$	99,5%	Fluka	
Ácido acético $C_2H_4O_2$	99,7%	Panreac	
Ácido fórmico CH_2O_2	95%	Sigma	
Ácido maléico $C_4H_4O_4$	99%	Sigma	
Ácido fumárico $C_4H_4O_4$	99%	Fluka	
Ácido malónico $C_3H_4O_4$	99%	Fluka	
Peróxido de hidrógeno H_2O_2	33%	Panreac	Experimentos de descomposición, oxidación y análisis de H_2O_2
Tioxosulfato de titanio $Ti(SO_4)_2$	análisis	Riedel-de Haën	
*Metanol CH_3OH	Grado HPLC	Panreac	Análisis HPLC y COT *Experimentos con atrapador
Ácido ortofosfórico H_3PO_4	85%	Fluka	
Aire sintético N_2/O_2	análisis	Praxair	
Bisulfito sódico $NaHSO_3$	38-40%	Riedel-de Haën	Análisis Fe en disolución
o-Fenantrolina $C_{12}H_8N_2$	99%	Fluka	
Clorhidrato de hidroxilamina $NH_2OH \cdot HCl$	99%	Fluka	
Carbonato de sodio Na_2CO_3	99,5%	Fluka	Cromatografía iónica
Bicarbonato de sodio $NaHCO_3$	99%	Panreac	
Ácido sulfúrico H_2SO_4	97%	Panreac	
Ácido clorhídrico HCl	37%	Panreac	Ajuste de pH, extracción de materia orgánica adsorbida y analizador COT
Hidróxido sódico $NaOH$	97%	Panreac	

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 36 (1998) 145.
- [2] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Martín, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 11 (1995) 4386.
- [3] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramón, F. Carrasco-Marin, *Carbon* 38 (2000) 1995.
- [4] M. Santiago, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Font, *Carbon* 43 (2005) 2134.
- [5] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [6] J. T. Richarson, *Principles of catalyst development*. Ed. Plenum Press, New York (1992).
- [7] C. Perego, P. Villa. *Catal. Today* 34 (1997) 281.
- [8] M. Faraldos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 9.
- [9] S. Murcia-Mascarós en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 10.
- [10] M. A. Short, P. L. Walker, *Carbon* 1 (1963) 3.
- [11] www.icdd.com (20/03/2009).
- [12] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* 121 (1928) 501.
- [13] M. A. Bañares, R. X. Valenzuela en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 5.
- [14] J. M. Walter en www.jumwalter.de/raman/htm (12/05/2009).
- [15] W. Jiang, T. Tran, X. Song, K. Kinoshita, *J. Power Sourc.* 85 (2000) 261.
- [16] M. Perea-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerreiro-Ruiz, *J. Catal.* 215 (2003) 215.
- [17] D. González, O. Latín, S. Eser, A. B. García, *Mat. Chem. Phys.* 101 (2003) 137.
- [18] I. Díaz, A. R. Landa, L. C. Otero en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 11.
- [19] J. Haber, *Pure and Appl. Chem.* 63 (1991) 1227.
- [20] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [21] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem* 57 (1985) 603.
- [22] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [23] C. P. Halsey, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
- [24] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32.
- [25] E. W. Washburn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 7 (1921) 115.

- [26] J. A. Menéndez, M. J. Illán-Gómez, C. A. León y León, L. R. Radovic, *Carbon* 33 (1995) 1655.
- [27] S. Wang, G. Q. Lu, *Carbon* 36 (1998) 283.
- [28] H. P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759.
- [29] C. H. Tessmer, R. D. Vidic, L. J. Uranowski, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1872.
- [30] N. B. Coltup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Ed. Academic Press, Boston (1990).
- [31] E. Pretsch, T. Clero, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la Determinación Estructural por Métodos Espectroscópicos*, trad. a la 3ª ed., Ed. Springer, Barcelona (1998).
- [32] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data (Hardcover)*, Physical Electronics, Reissue ed. (1995).
- [33] J. M. Campos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 12.
- [34] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Int. Anal.* 3 (1981) 211.
- [35] C. C. Leng, N. G. Pinto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2024.
- [36] N. H. Ince, I. G. Apikyan, *Water Res.* 34 (2000) 4169.
- [37] J. M. Eisenberg, *Ind. Eng. Chem. Anal.* 15 (1943) 327.
- [38] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Intersciences Pubs. New York (1959).

CAPÍTULO 3

CARBONES ACTIVOS

En este capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos, tanto de los estudios de caracterización físico-química, como de los estudios de actividad catalítica de todos los carbones activos estudiados a lo largo de este trabajo. El conocimiento de las características físico-químicas de los distintos carbones está enfocado a obtener la información necesaria para poder interpretar su comportamiento en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, de gran importancia ya que estos materiales serán utilizados como soportes catalíticos en la siguiente etapa.

3.1. CARBONES ACTIVOS COMERCIALES

La aplicación del carbón activo (CA) como catalizador o como soporte catalítico está condicionada por sus características. De esta forma, es necesario el estudio de las propiedades de los carbones activos empleados y de su comportamiento en las reacciones involucradas en el proceso global de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. Por tanto, en este apartado se exponen todos los resultados y discusión del estudio de los tres carbones activos. En primer lugar se presentan los resultados en cuanto a su composición química, propiedades estructurales, texturales y superficiales y, en segundo lugar, se analiza su comportamiento en las reacciones de oxidación de fenol con agua oxigenada, adsorción de fenol y descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno.

3.1.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Las propiedades más relevantes de los tres carbones activos comerciales se han obtenido mediante el estudio de diferentes técnicas de caracterización físico-química, que aportan información sobre sus características químicas, estructurales, morfológicas, texturales y superficiales. Se han dividido estos resultados en función de la información que aportan las distintas técnicas utilizadas.

3.1.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Tabla 3.1 se muestran los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los tres CA obtenidos mediante análisis químico elemental. El contenido final en cenizas de cada material se ha calculado a partir de los análisis de termogravimetría con aire de las muestras secas, por el peso del residuo tras calcinación a 900° C.

Los tres materiales están fundamentalmente constituidos por carbono, con pequeñas cantidades de hidrógeno y nitrógeno, presentando azufre en la misma proporción másica aproximadamente. Como diferencias más significativas puede observarse la mayor proporción de oxígeno en el carbón CC y el mayor contenido en cenizas del CN.

Según el análisis semicuantitativo por ICP-OES, las cenizas de los carbones CM y CC

están fundamentalmente constituidas por aluminio y silicio. El carbón CN presentó, además de estos elementos, una contribución importante de sodio, magnesio y calcio. También se determinó el contenido en hierro de los tres carbones mediante ICP-OES, valor que aparece al final de la Tabla 3.1. En ningún caso los carbones presentan un contenido mayor al 0,2% de Fe, valor analizado para el CN.

Tabla 3.1. Análisis químico y elemental de los carbones activos (% peso, base seca)

ELEMENTO	CM	CN	CC
C	89,55	86,69	82,55
H	0,67	1,00	1,56
N	0,53	0,58	1,34
S	0,73	0,78	0,73
O*	3,79	2,60	9,03
CENIZAS	4,73	8,35	4,79
Si	0,78	0,65	0,73
Al	0,80	0,23	0,87
Mg	n.d.	0,50	n.d.
Na	n.d.	0,20	n.d.
Ca	n.d.	0,60	n.d.
Fe	0,08	0,20	0,15

* $O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%CENIZAS)$, n.d.: no detectado

3.1.1.2. ESTRUCTURA

De forma general, el grafito está constituido por láminas planas de átomos de carbono en los que cada átomo está unido a tres, con distancia de 0,142 nm. Las láminas, denominadas grafenos, están situadas paralelamente en el cristal unidas por fuerzas débiles, del orden de magnitud de las fuerzas de Van der Waals, siendo la distancia entre átomos contiguos de diferente lámina de 0,335 nm [1,2]. A diferencia de esta estructura, el carbón activo es un material amorfo que está constituido por apilamientos de láminas de grafito de pequeño tamaño orientadas al azar, desplazadas y solapadas entre sí, de modo que no hay un orden tridimensional en la estructura [3].

Para analizar la estructura de los tres carbones activos comerciales se han empleado la difracción de rayos X, la espectroscopía Raman y la microscopía electrónica de transmisión de

alta resolución. Además, en la bibliografía científica existen ciertas correlaciones entre los parámetros estructurales de materiales carbonosos y su comportamiento durante su oxidación [4,5,6], por lo que también se han llevado a cabo análisis termogravimétricos y de oxidación a temperatura programada en aire y oxígeno, respectivamente, para completar el estudio y análisis de su estructura.

❖ Difracción de rayos X y espectroscopía Raman

Los difractogramas de rayos X de los tres carbones activos se muestran en la Figura 3.1.

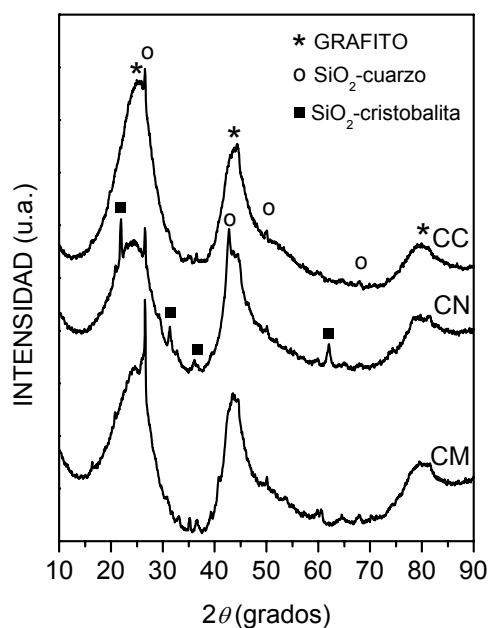


Figura 3.1. Difractogramas de Rayos X de los carbones activos CM, CN y CC

En primer lugar, se puede observar que los difractogramas de los tres CA son muy similares con la aparición de tres picos muy anchos que se corresponden con picos de difracción característicos del grafito [6,7,8]. Alrededor de 26° aparece el pico correspondiente a la familia de planos (002), en torno a 43° aparece la reflexión de la familia de planos (10), que en materiales gráfiticos más ordenados se divide en los picos (100) y (101), pero que no se distinguen de forma clara en los difractogramas obtenidos. Por último, a 78° se observa la aparición de otra banda correspondiente a la familia de planos (110). La anchura de los picos es

característica de materiales carbonosos amorfos así como la ausencia de otros picos (hkl) [6,7,8]. Cabe destacar, además, que se ha observado la presencia de un pico de difracción estrecho en torno a $26,6^\circ$ que se corresponde con la reflexión más intensa del cuarzo, junto con otras reflexiones características de este mineral, lo que no es de extrañar dado que el silicio es uno de los principales componentes de la materia mineral de los tres carbones comerciales estudiados. Además, en el carbón activo CN se observan las reflexiones características a $21,9^\circ$, $31,3^\circ$, $36,0^\circ$, y 62° del SiO_2 cristalizado en forma de cristobalita. Los parámetros estructurales correspondientes a la distancia entre planos de grafenos (d_{002}) y el espesor del cristal (L_c), que representa una medida del número de láminas de grafeno apiladas en un cristal, se han calculado a partir de las ecuaciones (2.1) y (2.2) que se muestran en el Capítulo 2, respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2. Estos valores se verán afectados de alguna incertidumbre ya que no se ha eliminado la contribución del cuarzo en el cálculo, si bien, el error no debe ser importante dada la elevada anchura del pico a 26° (002) y lo estrecho que es el pico del cuarzo.

Respecto a los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, el espectro Raman de los materiales carbonosos se ha dividido en dos regiones características [9]. De este modo, en la Figura 3.2 se presentan los espectros Raman correspondientes a las regiones en que aparecen las bandas atribuidas a modos vibracionales de primer y segundo orden característicos de los tres carbones activos estudiados.

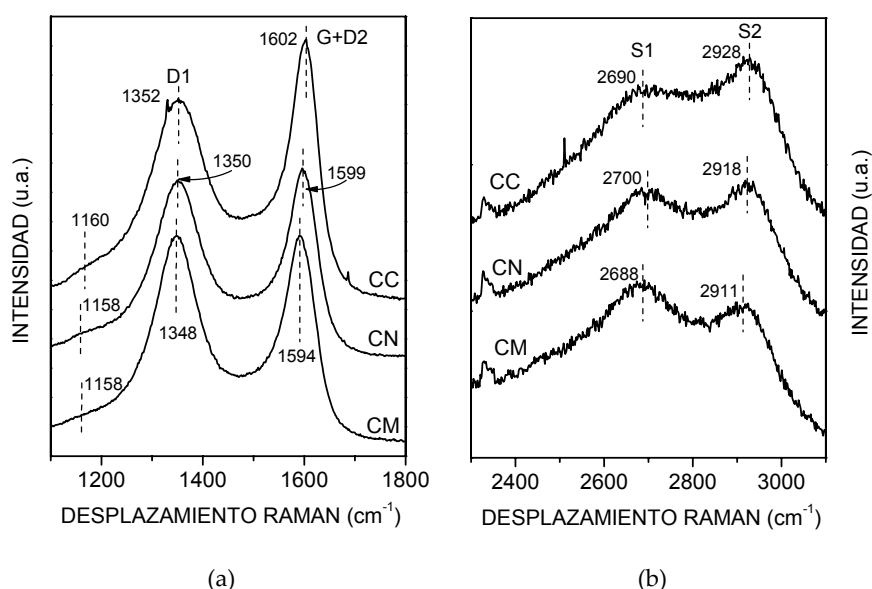


Figura 3.2. Región de primer orden (a) y de segundo orden (b) de los espectros Raman de los carbones

En la primera región, situada entre 1100-1800 cm^{-1} , el modo de vibración E_{2g2} del grafito con simetría de cristal D_{6h}^4 ocurre en torno a 1580 cm^{-1} (banda G). Para materiales carbonosos más desordenados aparecen otras bandas adicionales en esta región alrededor de 1150, 1350, 1500 y 1620 cm^{-1} . La primera banda a 1150 cm^{-1} aparece solo en materiales de carbón muy desordenados. La banda en torno a 1350 cm^{-1} (banda D1), se atribuye a defectos en los planos de grafeno y heteroátomos [10,11,12]. La comparación entre las características de esta banda D1 con la banda G ha sido ampliamente utilizada para evaluar el grado de grafitización de los materiales carbonosos [7,9,10,11,13,14]. En esta zona, el exceso de intensidad que se observa entre las bandas principales D1 y G indica la existencia de otra banda que aparece a 1500 cm^{-1} (D3), y que fue atribuida por Béný-Bassez y Rouzaud [10] a defectos fuera de las capas de planos aromáticos como por ejemplo carbonos tetraédricos. Esta banda es pequeña y muy ancha y sólo aparece en los materiales carbonosos con muy poco grado de orden. Por último, alrededor de 1620 cm^{-1} aparece la banda D2 como un hombro de la banda G. Esta banda no está presente en grafito muy cristalino mientras que en materiales con un alto grado de desorden ambas bandas D2 y G no pueden separarse y aparecen como una sola banda más ancha en torno a 1600 cm^{-1} [7,11,12].

En los espectros Raman de los carbones activos analizados aparece claramente la banda D1 en torno a 1350 cm^{-1} como cabe esperar para materiales carbonosos desordenados. Además aparece la banda G que, teniendo en cuenta su posición alrededor de 1600 cm^{-1} y su anchura en los tres carbones, debe presentar una cierta contribución de la banda D2. También aparece como un leve hombro una banda en torno a 1160 cm^{-1} algo más acusada en el carbón CC.

Por otro lado, la segunda región, desde 2200-3400 cm^{-1} , presenta dos bandas principales en los materiales carbonosos. La más importante centrada en torno a 2700 cm^{-1} (S1) se divide en dos bandas en grafitos muy bien cristalizados [13]. La otra banda centrada en torno a 2900 cm^{-1} (S2) aparece en muestras muy desordenadas y desaparece a medida que aumenta el grado de cristalinidad. Conforme un material carbonoso amorfo es sometido a un proceso de grafitización la banda S1 aumenta su intensidad mientras que la banda S2 va disminuyendo hasta desaparecer [11,12]. Así, a partir del análisis cualitativo de esta región en los espectros Raman de los CA, parece que la intensidad relativa de las bandas S1/S2 es mayor en CM, lo que indica una estructura algo más ordenada, a pesar de presentar los tres materiales una estructura altamente desorganizada. Esta relación disminuye en los CA en el orden: CM>CN>CC.

Para realizar un análisis cuantitativo a partir de la primera región se ha procedido a la deconvolución de cada espectro en sus bandas características según Cuesta *et al.* [11] y Beyssac *et al.* [12]. En la Figura 3.3 se muestran los resultados obtenidos para los tres CA.

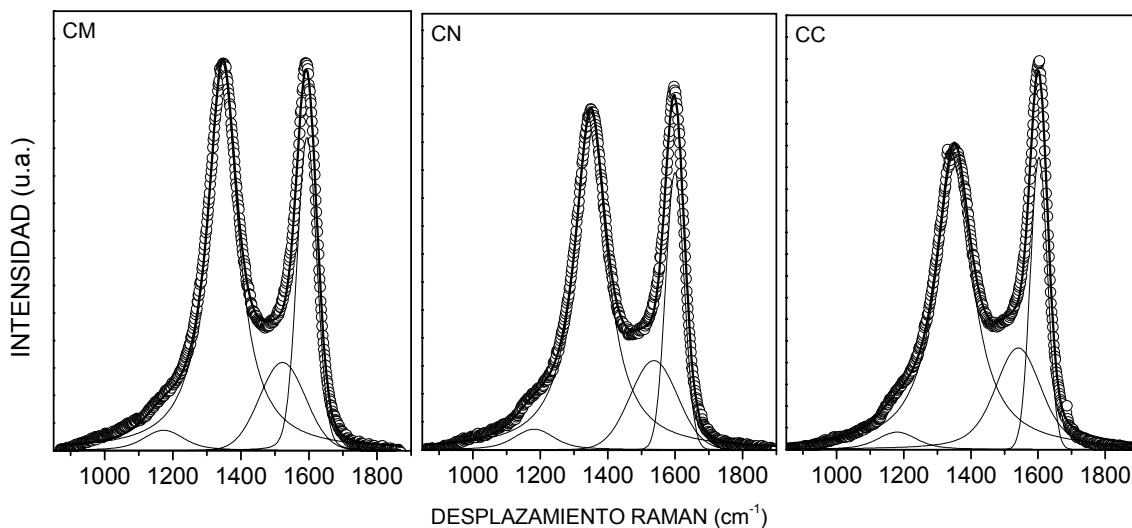


Figura 3.3. Deconvolución de la región de primer orden de los espectros Raman de los tres carbones

Asumiendo como parámetro de referencia del grado de desorden la relación $I_{D1}/(I_{D1}+I_G)$ en porcentaje, Cuesta *et al.* [11] observaron que en materiales carbonosos muy desordenados el estudio de la banda D1 proporcionaba una mejor relación del grado de orden que un análisis de la banda G, dado que esta última podía estar sobreestimada al no poder separarse de la banda D2 en los carbones activos que analizaron. En la Tabla 3.2 se resumen también los valores de la posición y anchura a mitad de altura ($W_{1/2H}$) correspondientes a las bandas D1 y G+D2 obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros, junto con la relación $I_{D1}/(I_{D1}+I_G+I_{D2})$.

De este modo se observa que la posición de la banda D1 no se desplaza significativamente en los tres carbones activos mientras que su anchura se incrementa en el sentido $CM < CN < CC$ al mismo tiempo que aumenta la relación $I_{D1}/(I_{D1}+I_G+I_{D2})$. Estos valores indican que el grado de orden de los carbones activos disminuye en el sentido $CM > CN > CC$, aunque en general los tres materiales sean muy desordenados. La posición y la anchura de la banda G+D2 encontradas en todos los carbones activos, confirman que efectivamente se trataría de las dos bandas solapadas que no han podido deconvolucionarse de forma independiente.

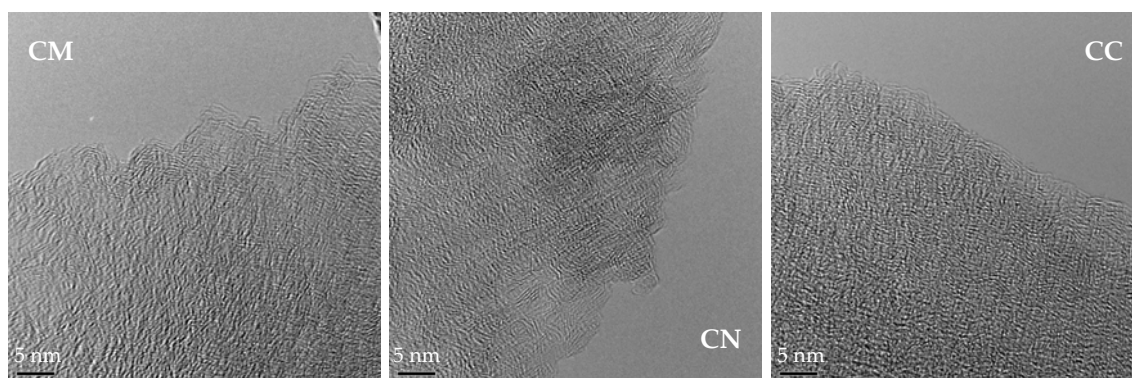
Tabla 3.2. Parámetros estructurales obtenidos por XRD y Raman para los tres carbones activos comerciales

CARBÓN ACTIVO	XRD		RAMAN				
	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Posición D1 (cm^{-1})	$W_{1/2H}$ D1 (cm^{-1})	Posición G+D2 (cm^{-1})	$W_{1/2H}$ G+D2 (cm^{-1})	$I_{D1}/(I_{D1}+I_G+I_{D2})$ (%)
CM	0,355	2,48	1348	107	1594	69	71,8
CN	0,363	2,25	1350	115	1599	65	74,7
CC	0,350	2,45	1352	131	1602	60	77,5

Finalmente, los valores de los parámetros obtenidos por difracción de rayos X indican, en todos los casos, tamaños de empaquetamiento de planos de grafeno muy pequeños, del orden de 2,5 nm, además de distancias interplanares mayores que las del grafito (0,335 nm), indicando de nuevo el alto grado de desorden de los tres materiales estudiados.

❖ Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 3.4 se muestran tres micrografías representativas obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución de los carbones activos analizados.

**Figura 3.4.** Micrografías HRTEM de los tres carbones activos CM, CN y CC

Aunque se analizaron múltiples micrografías de las tres muestras, resulta muy difícil obtener parámetros estructurales, dado el carácter fundamentalmente amorfo de los tres materiales, que se ve reflejado en las tres imágenes seleccionadas. Sin embargo, de forma cualitativa existen algunas zonas pequeñas en las que puede intuirse cierto orden estructural, estas zonas pueden apreciarse mejor para los carbones CM y CN. Se comprobó por EDX que

estas zonas eran exclusivamente de carbono y las distancias entre planos de grafeno de la familia (002) medidas directamente sobre la imagen fueron de alrededor de 0,35 nm, valores que concuerdan con los obtenidos mediante XRD (Tabla 3.2). En ningún caso se han observado apilamientos mayores de 3-4 capas de grafeno siendo éstas siempre menores de 5 nm y habitualmente deformadas.

❖ Análisis térmicos: termogravimetría y oxidación a temperatura programada

En materiales carbonosos con estructuras o dominios de tipo grafitico existen dos tipos de centros activos: los denominados centros de planos basales de la estructura, que están asociados con los carbonos que forman la superficie de las capas de grafeno, y los centros correspondientes a bordes de planos y defectos en la estructura grafitica. Los centros de los planos basales son relativamente inactivos mientras que los centros relacionados con bordes de plano o defectos en la estructura son mucho más reactivos en la oxidación del carbón [15]. Así, algunos autores como Radovic *et al.* [15] o Jiang *et al.* [4] evidenciaron que los materiales con un menor grado de grafitización, son los que poseen mayor proporción de centros del segundo tipo, y la oxidación del material carbonoso se produce a mayor velocidad al someterlo a calentamiento en presencia de aire u oxígeno. Estos autores relacionaron diferentes parámetros térmicos con los parámetros estructurales de los materiales carbonosos estudiados.

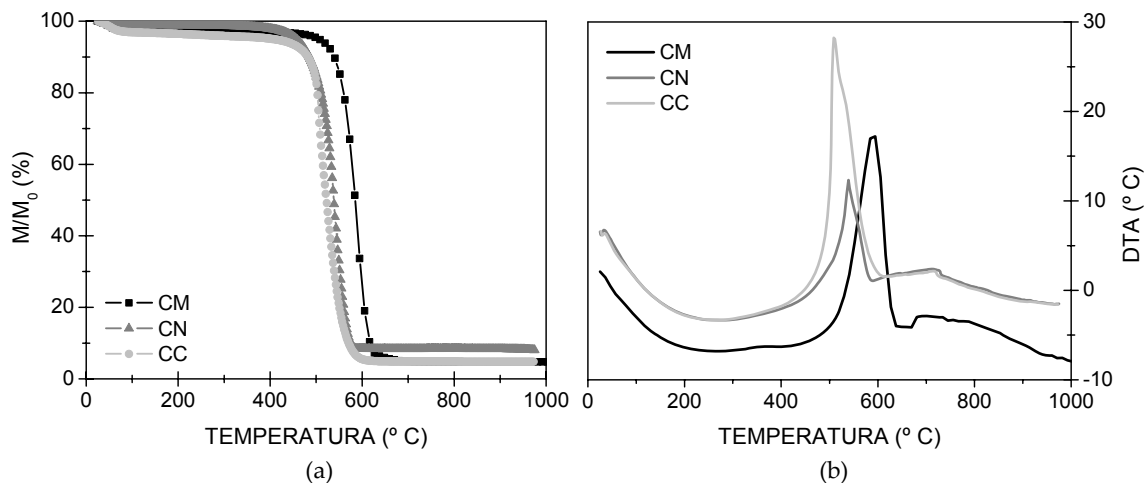


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico (a) y térmico diferencial (b) de los tres carbonos activos

De esta forma, en este trabajo se ha utilizado el análisis termogravimétrico en aire y la

oxidación a temperatura programada en oxígeno para analizar la existencia y proporción de diferentes centros activos en los CA.

Los resultados de los análisis TG-DTA en aire de los tres carbones activos se muestran en la Figura 3.5 donde se ha representado en función de la temperatura, por un lado, el porcentaje de pérdida de masa relativa (a) y por otro, los resultados del análisis térmico diferencial (b).

En líneas generales, se ha observado en todos los casos una pequeña pérdida de masa hasta 200° C que se debe fundamentalmente a la eliminación de moléculas de agua de hidratación, humedad y otras especies débilmente adsorbidas en la superficie de los carbones activos. Sin embargo, es a partir de 300° C aproximadamente, cuando empiezan a apreciarse importantes pérdidas de masa producidas por la combustión del carbón, que prácticamente llegan a ser totales alrededor de los 600-650° C. Las diferencias en cuanto a las pérdidas de masa total que se produce en cada carbón activo dependen del contenido en elementos metálicos que presenta cada muestra, de tal forma que el porcentaje de cenizas se ha obtenido a partir del residuo final de estos análisis (Tabla 3.1). Por otro lado, y como consecuencia del proceso de combustión, para cada uno de los carbones se obtiene un pico exotérmico en el análisis térmico diferencial entre 500-600° C (Figura 3.5 (b)).

A partir de estos resultados y de acuerdo al trabajo de Jiang *et al.* [4] se han calculado los siguientes parámetros: temperatura de ignición (T_i), temperatura a la que se produce una pérdida de masa del 15 % (T_{15}) y temperatura a la que aparece el máximo en la curva DTA (T_M), cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que el comportamiento de los materiales carbonosos ante la oxidación puede verse influido por su contenido en oxígeno superficial. De esta forma, materiales más oxidados pueden presentar mayor velocidad de combustión. Por este motivo, para eliminar el efecto del contenido en oxígeno de los carbones activos, se llevó a cabo un estudio similar de análisis TG-DTA en el que se realizó inicialmente un pretratamiento con nitrógeno hasta 900° C para eliminar los grupos oxigenados superficiales que pudieran tener los carbones activos. A continuación se realizó el mismo tratamiento de oxidación en atmósfera de aire que en el caso anterior. En la Tabla 3.3 se presentan también los parámetros térmicos calculados a partir del análisis TG-DTA realizado con pretratamiento de N_2 .

Tabla 3.3. Parámetros térmicos obtenidos a partir de los análisis TG-DTA en aire y con atmósferas sucesivas N₂-aire para los tres carbones activos

CARBÓN ACTIVO	T _i (°C)		T ₁₅ (°C)		T _M (°C)	
	Aire	N ₂ -aire	Aire	N ₂ -aire	Aire	N ₂ -aire
CM	465	475	551	545	592	554
CN	399	425	500	488	540	507
CC	380	413	498	482	505	493

En primer lugar, cabe destacar que los valores de las temperaturas calculadas han sufrido ciertas variaciones en función del tratamiento realizado. En el caso de la temperatura T_i, se ha observado un ligero aumento de 10° C para el carbón CM mientras que para CN y CC este incremento ha sido mayor, de 26 y 33° C, respectivamente. Este aumento se debe a que la ausencia de oxígeno en la superficie de los carbones tratados previamente en nitrógeno, hace que al inicio del experimento se den a la vez procesos de adsorción de oxígeno en dicha superficie y oxidación de la misma para, posteriormente, oxidarse todo el material, aumentando de este modo el valor de la temperatura de ignición de cada CA. Sin embargo, los valores de las temperaturas T₁₅ y T_M se han desplazado hacia valores inferiores en el análisis con pretratamiento en N₂.

A pesar de las diferencias observadas entre los dos estudios, las tendencias de los parámetros para cada CA han resultado similares. De esta forma, se han obtenido diferentes valores de las temperaturas características para cada CA. Estas diferencias sugieren diferente ordenación y tamaño de los dominios de capas de grafeno en la configuración de los tres carbones activos. Teniendo en cuenta que el carbón CM presenta los mayores valores de los parámetros térmicos es posible que posea un mayor grado de orden en su estructura amorfa [4]. Por el contrario, CC presenta una estructura más desorganizada, lo que indica que posiblemente tenga una mayor concentración de centros activos asociados con bordes de plano y defectos en la estructura. Estos resultados complementan los obtenidos a partir de la espectroscopía Raman.

El método de oxidación a temperatura programada (TPO) resulta muy útil para cuantificar las diferentes especies de carbón presentes en una muestra ya que, como la reacción de oxidación transcurre en determinados centros más reactivos, un estudio de la evolución del

carbóno gasificado en función de la temperatura proporcionará información acerca de la reactividad y, por tanto, del orden estructural de los materiales analizados [5,16,17]. Los resultados obtenidos en los ensayos de TPO en oxígeno para los tres carbones activos se muestran en la Figura 3.6.

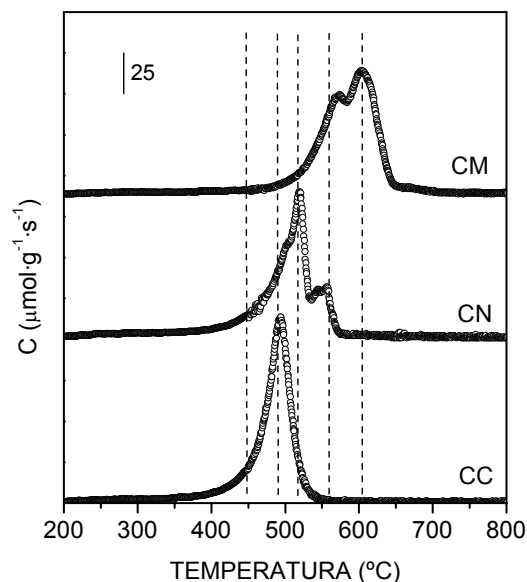


Figura 3.6. Perfiles de C gas correspondiente a CO+CO₂ durante los ensayos TPO para los tres CA

Un análisis cualitativo de las curvas obtenidas muestra, del mismo modo que los análisis TG-DTA, que el carbón CM se quema a mayor temperatura que CN y éste, a su vez, que el carbón CC, teniendo este último mayor proporción de carbono más reactivo debido a la mayor proporción de centros en bordes de planos y defectos estructurales que presenta. Además, por la forma de las curvas parece que existen al menos cinco contribuciones diferentes de carbono con distinta reactividad en los carbones analizados, presentes según el tipo de CA. De esta forma se ha realizado la deconvolución de los perfiles TPO siguiendo los mismos criterios para los tres carbones activos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.7 y la contribución en porcentaje de cada pico al total se resume en la Tabla 3.4.

Desde un punto de vista riguroso, las contribuciones consideradas en cada caso no son indicativas de la existencia única de estas formas de carbono, ya que cada pico podría estar a su vez constituido por un mayor número de componentes, sin embargo, de forma aproximada se

pueden diferenciar formas de carbono con diferente reactividad ante la oxidación [17], asociados a distintos tipos de centros activos en esta reacción [18].

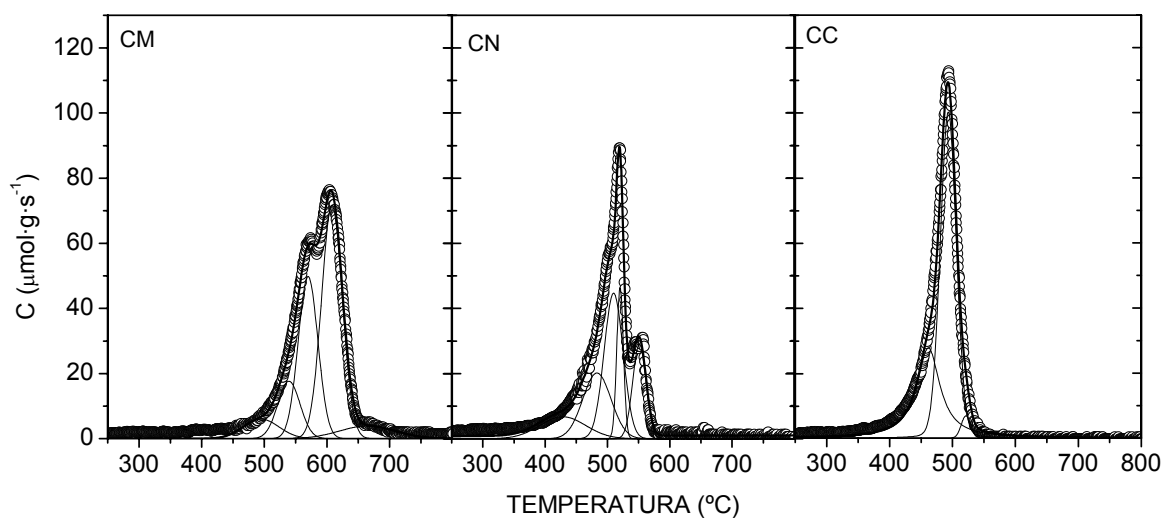


Figura 3.7. Perfiles de C gas correspondiente a CO+CO₂ durante los TPO y deconvolución para los tres CA

Tabla 3.4. Distribución de las formas de carbono a partir de la deconvolución de los perfiles de TPO

CM		CN		CC	
Posición (°C)	Área (%)	Posición (°C)	Área (%)	Posición (°C)	Área (%)
494,8	6	428,2	13	461,7	35
539,2	12	483,1	24	493,3	62
569,8	30	509,8	35	521,4	3
607,9	45	520,3	12		
664,6	7	551,1	16		

En primer lugar, dado el carácter desordenado de los carbones activos, la evolución de carbono gasificado en los tres materiales se produce en intervalos de temperatura entre 400-700° C, valores mucho menores que las temperaturas observadas por otros autores para materiales carbonosos con mayor grado de orden gráfico [5,6,17,19].

Además del desplazamiento de los perfiles TPO hacia menores temperaturas (CM>CN>CC), a partir de la comparación de las curvas se pueden distinguir 3 regiones

principales: una región de evolución de carbono gasificado a temperatura menor de 500° C, evidente en los carbones CC y CN, una segunda región en el intervalo de 500-600° C y una tercera zona con oxidación del material más ordenado a temperaturas superiores a 600° C que sólo se observa en el carbón CM. De esta forma, este carbón presenta una pequeña contribución de las especies de carbono más reactivo que se oxidan a temperaturas inferiores a 500° C, alrededor del 6 %, mientras que esta proporción aumenta en CN hasta el 37 %, y es prácticamente la totalidad del carbono en el carbón activo CC, aproximadamente un 97 %.

De estos análisis se extrae que el carbón activo CC presenta el mayor grado de desorden estructural de los tres CA analizados, presentando una mayor proporción de centros de carbono más reactivos, que, según la bibliografía científica al respecto, estarán relacionados con defectos y bordes de planos [4,15]. Resultados acordes a los obtenidos por espectroscopía Raman y TGA. Además, como se comprobará en el apartado siguiente, este carbón es totalmente microporoso, siendo las zonas de entrada a los microporos ricas en centros activos de este tipo.

Un punto importante a tener en cuenta en los análisis térmicos realizados es que el contenido en determinados elementos metálicos en los carbones activos podría acelerar los procesos de combustión estudiados. De esta forma, como es el carbón CN el que ha presentado una mayor proporción de cenizas, se sometió dicho carbón a un tratamiento de lixiviación con HCl y se repitieron los ensayos de TG-DTA, no observándose diferencias significativas en los resultados obtenidos con el CN tratado con HCl al compararlo con el carbón original (Figura 3.20). Esto indica que los elementos metálicos contenidos en este carbón no han afectado a los resultados de los parámetros térmicos calculados. No se ha realizado este estudio con los otros dos carbones CM y CC debido a que su proporción en elementos metálicos es mucho menor y el análisis químico de los mismos indicó que estaban fundamentalmente constituidos por Si y Al, elementos que no aceleran los procesos de combustión del carbón.

Como conclusión, a partir del análisis estructural de los tres carbones activos puede afirmarse que se trata de materiales muy desordenados en general, con un tamaño pequeño de dominios gráficos. Sin embargo, existen diferencias estructurales entre los tres carbones, siendo el carbón CC el que posee un menor grado de orden y una mayor proporción de carbono más amorfo y, por consiguiente, un mayor número de centros activos asociados a bordes de plano y defectos en la estructura. El carbón CM sería el carbón con el mayor grado de orden estructural de los tres analizados.

3.1.1.3. MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA POROSA

❖ Análisis morfológico: SEM

Se ha analizado la morfología de los tres carbones activos mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes más representativas se muestran en la Figura 3.8.

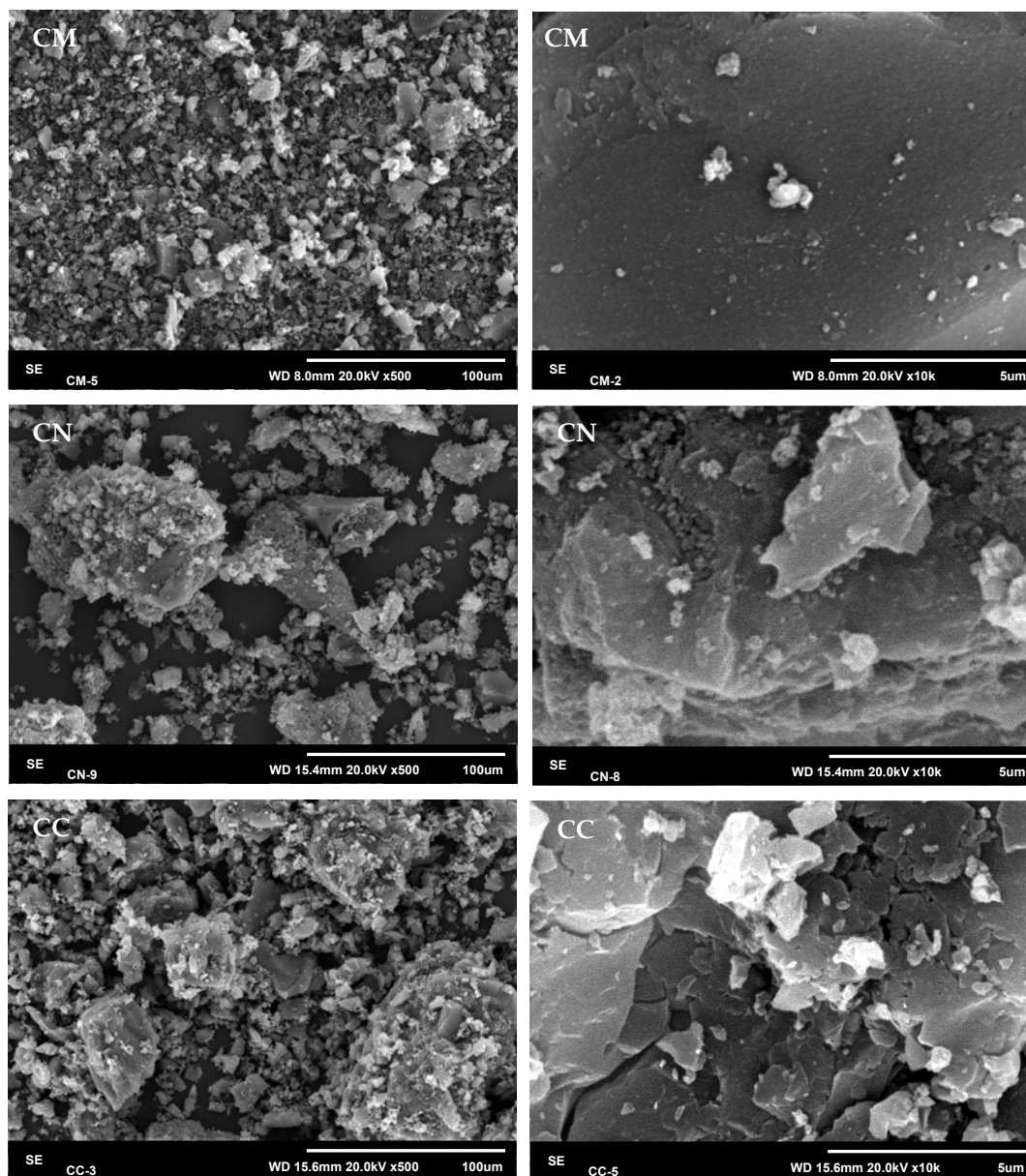


Figura 3.8. Micrografías obtenidas por SEM de los tres carbones activos comerciales

Para realizar estos análisis todas las muestras estaban en polvo tamizadas por debajo de 100 μm . En las micrografías con menor aumento se observan tamaños de grano variables aunque para la muestra CM parece haber una distribución más homogénea que para CN y CC. A mayores aumentos puede observarse que el carbón activo CM presenta una superficie más lisa mientras que los otros dos carbones tienen una morfología bastante heterogénea, con capas de material más pequeñas, plegadas o rotas, y con partículas de distinta forma y dimensiones.

❖ Análisis textural

Los carbones activos son materiales que presentan una estructura porosa muy desarrollada con elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro y, por tanto, es imprescindible un análisis textural de los carbones activos elegidos como soportes para profundizar en sus propiedades. Para ello se han tenido en cuenta los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de la porosimetría de intrusión de mercurio. En la Figura 3.9 se han representado las isothermas de adsorción-desorción de los tres carbones activos analizados así como la distribución del tipo de porosidad. Además en la Tabla 3.5 se presentan los valores de las propiedades texturales más significativas.

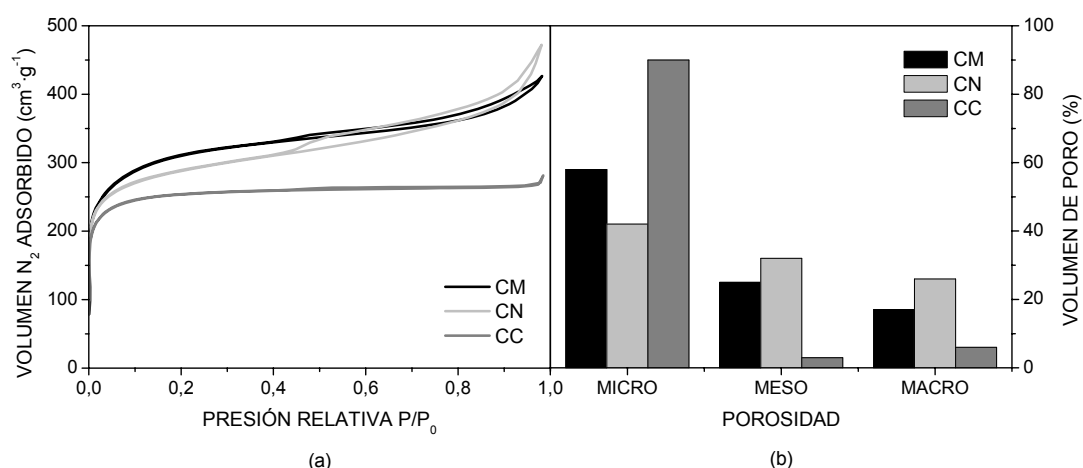


Figura 3.9. (a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y (b) distribución porosa (%) de los CA comerciales

Aunque los tres carbones activos presentan isothermas tipo I, según la clasificación general de la IUPAC propuesta por Sing *et al.* [20], se aprecian ciertas diferencias al profundizar en el estudio de su textura. En primer lugar, la isoterma del carbón CC es el ejemplo perfecto de

isoterma tipo I, característica de materiales microporosos, los cuales sufren una abrupta subida inicial del volumen de N₂ adsorbido a bajas presiones relativas, aunque es a partir de P/P_0 alrededor de 0,2 cuando la pendiente de la meseta se hace prácticamente nula, manteniéndose así hasta elevadas presiones relativas [18].

Sin embargo, las isotermas de los carbones CM y CN se diferencian de la anterior en que las curvas presentan cierta pendiente en su meseta. En este caso, además, aparecen también bucles de histéresis del tipo H4 que son indicativos de la existencia de cierta mesoporosidad en la estructura porosa de materiales microporosos [21]. La diferencia fundamental entre estos dos CA radica en la extensión de su mesoporosidad, observándose un bucle de histéresis mucho más abierto en el caso del CN, lo que indica, por tanto, que es un material más mesoporoso que el carbón CM.

No obstante, las elevadas áreas superficiales y los valores en torno a 1000 m²·g⁻¹ de las áreas correspondientes a los microporos corroboran que la estructura porosa de los tres carbones activos está fundamentalmente gobernada por microporosidad. Con respecto al volumen de poros y tipo de porosidad, tanto en la Figura 3.9 (b) como en la Tabla 3.5 se observan importantes diferencias entre los tres CA. Aunque todos sean fundamentalmente microporosos, existe una importante contribución de meso y macroporos en la textura de los carbones CM y CC. El carbón CN presenta la estructura porosa más desarrollada, con volúmenes de poro que abarcan los tres tipos de porosidad, lo que hace pensar que puede ser el mejor candidato como soporte catalítico para la reacción en fase líquida estudiada en este trabajo.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los carbones activos comerciales

CARBÓN ACTIVO	S_{BET} (m²·g⁻¹)	A_{MICRO} (m²·g⁻¹)	A_{EXTERNA} (m²·g⁻¹)	V_{MICRO} (cm³·g⁻¹)	V_{MESO} (cm³·g⁻¹)	V_{MACRO} (cm³·g⁻¹)	V_{TOTAL} (cm³·g⁻¹)
CM	1135	1023	112	0,448	0,192	0,135	0,775
CN	1065	903	162	0,396	0,297	0,240	0,933
CC	962	954	8	0,399	0,014	0,028	0,441

3.1.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES

Un factor muy importante a tener en cuenta en el comportamiento de los carbones activos en su empleo como soporte y como catalizador directo son sus propiedades químicas superficiales [22]. La naturaleza y concentración de los grupos superficiales que presenta un carbón activo puede modificar sus características y, en definitiva, su comportamiento como catalizador y soporte catalítico; por tanto, la determinación de estos grupos superficiales será fundamental para llegar a un conocimiento profundo de las propiedades de estos materiales.

Dentro de los grupos funcionales que puede presentar el carbón activo, los grupos oxigenados superficiales son los más abundantes y representan una gran relevancia en el conjunto de sus propiedades junto a la existencia de electrones desapareados en el conjunto de su estructura [3]. Para una mayor claridad en el análisis de los resultados que se expone en este apartado, en la Figura 1.6 del Capítulo 1 se presentó un esquema de los distintos grupos oxigenados superficiales que puede presentar un carbón activo.

Existen varias técnicas experimentales para llevar a cabo la caracterización superficial de los carbones activos: métodos tales como valoraciones químicas ácido-base, métodos espectroscópicos como la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, y métodos térmicos de desorción a temperatura programada. Sin embargo, ninguna de estas técnicas proporciona por sí sola resultados definitivos y concluyentes [23]. De esta forma, se hace imprescindible el estudio combinado de varias de estas técnicas para esclarecer el tipo, concentración y naturaleza de los distintos grupos oxigenados presentes en los carbones activos.

❖ **Determinación del pH de slurry y Valoraciones de Boehm**

En primer lugar, una medida que da una buena indicación acerca del carácter ácido o básico de la superficie de los carbones activos es la determinación del pH de la suspensión acuosa del sólido, conocido como pH slurry en terminología anglosajona. Este parámetro da cierta idea acerca de la naturaleza de los grupos superficiales y de la carga electrónica superficial, puesto que puede ser complementaria a la medida del punto de carga cero (PZC) [24]. Así, los materiales que presentan determinados grupos funcionales superficiales o centros activos que se comportan como bases, disminuyen la concentración de protones en disolución acuosa; mientras que cuando presentan centros que se comportan como ácidos, aumentan la

concentración de protones en el agua, en términos de acidez o basicidad de Bronstëd.

Además, y de forma más general, las diferencias en las propiedades ácido-base superficiales podrían entenderse a partir de la capacidad de donar y aceptar, o compartir electrones, que presentan las superficies de materiales como los carbones activos. Por tanto, el carácter ácido o básico global de cada carbón activo vendrá determinado por la cantidad, tipo y fortaleza de los distintos centros ácidos y básicos de su superficie.

Tabla 3.6. $\text{pH}_{\text{slurry}}$ y contenido en grupos oxigenados superficiales de los CA según la valoración de Boehm

CARBÓN ACTIVO	$\text{pH}_{\text{slurry}}$	Carboxílicos ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Lactonas ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fenólicos ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Carbonilos ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	TOTAL ÁCIDOS ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	TOTAL BÁSICOS ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Relación B/A
CM	8,1	7,1	21,2	30,6	26,5	85,4	129,5	1,52
CN	10,4	0,0	21,2	35,3	41,0	97,5	318,0	3,26
CC	6,2	33,1	33,0	75,4	700,2	841,7	119,4	0,14

A partir de los valores de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ obtenidos y mostrados en la Tabla 3.6 puede observarse que los carbones CM y CN presentan un carácter básico superficial, más acusado en este último, mientras que el CC presenta una naturaleza química superficial ligeramente ácida.

Sin embargo, con la determinación del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ no se pueden conocer ni la cantidad ni la naturaleza de los grupos funcionales del carbón, por lo que se llevaron a cabo valoraciones químicas, propuestas por Boehm [25] y modificadas por otros autores [26], que se basan en la neutralización de los grupos ácidos o básicos del carbón. De este modo, se obtiene información de la cantidad de grupos de tipo ácido en función de su fortaleza, a través de la valoración con disoluciones básicas de distinta concentración y fortaleza como NaHCO_3 , Na_2CO_3 y NaOH , mientras que los grupos oxigenados superficiales básicos se determinan de forma conjunta por valoración con un ácido fuerte como el HCl en este caso [25].

A partir de la determinación del volumen de ácido o base consumido para la neutralización de los distintos grupos, y teniendo en cuenta que las reacciones ácido-base transcurren equivalente a equivalente, se calcularon las cantidades de cada tipo de grupo con respecto a la masa de carbón [25,26]. En la Tabla 3.6 se resumen los resultados obtenidos de las valoraciones de Boehm para la determinación cuantitativa de los grupos funcionales de los tres

carbones activos estudiados.

En primer lugar se observa que la naturaleza ácido-base de los tres carbones activos es muy diferente. El carbon CM es el que presenta un menor contenido de grupos ácidos, fundamentalmente grupos fenólicos, carbonilos y lactonas, con una relación ligeramente superior de grupos básicos totales, dato que puede corroborarse a partir del valor de su $\text{pH}_{\text{slurry}}$.

El carbón activo CN se caracteriza por tener una elevada cantidad de grupos básicos, como quedó patente en la medida de su $\text{pH}_{\text{slurry}}$ (10,4), siendo la relación de grupos básicos totales a grupos ácidos totales la mayor de los tres CA. La pequeña contribución de grupos ácidos en este carbón es fundamentalmente debida a grupos carbonilo, fenólicos y lactonas, siendo inexistente la presencia de grupos de tipo ácido carboxílico según este método.

En último lugar, el carbón CC presenta una gran cantidad de grupos ácidos cuya principal contribución, con una cantidad muy superior al resto, pertenece a grupos tipo carbonilo. No obstante, los carbonilos no presentan una gran fortaleza ácida, sino más bien tienen carácter anfótero, lo que queda también reflejado en el valor sólo ligeramente ácido de su $\text{pH}_{\text{slurry}}$ (6,2). Sin embargo, el hecho de que posea también una cantidad significativa de grupos tipo ácido carboxílico puede hacer que se intensifique en parte su carácter ácido global.

De todas formas, en el estudio de la naturaleza química superficial de los carbones activos mediante la metodología de Boehm hay que tener en cuenta ciertas limitaciones relacionadas con: la determinación de grupos ácidos con NaHCO_3 en carbones muy básicos [27], el carácter anfótero de los grupos carbonilo [25,28] y la imposibilidad de diferenciar los distintos grupos básicos. No obstante, puede establecerse a partir de las valoraciones químicas y los $\text{pH}_{\text{slurry}}$ medidos, que mientras que el carbón CC parece tener una superficie con un leve carácter ácido, como consecuencia de la significativa contribución de grupos carboxílicos; los carbones CN y CM presentan una naturaleza superficial fundamentalmente básica, más acusada en el CN. Sin embargo, se hace necesario el empleo de otras técnicas de caracterización adicionales como TPD o las espectroscopías FTIR y XPS para determinar la naturaleza de los grupos superficiales en los tres CA.

❖ Técnicas espectroscópicas: FTIR y XPS

La espectroscopía infrarroja, a través de las frecuencias de vibración, proporciona información sobre la presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón. En la Figura 3.10 se presentan los espectros FTIR de los tres carbones activos en la región espectral comprendida entre 800-1900 cm^{-1} en la que se han señalado las bandas más representativas. Es en esta región, por debajo de 2000 cm^{-1} , donde el espectro FTIR del carbón muestra la absorción más relevante de diferentes especies de oxígeno superficial y estructural, es decir, grupos oxigenados superficiales y heteroátomos inactivos incorporados a la matriz del sólido, respectivamente [29]. Los espectros obtenidos con los tres CA son similares a los encontrados en la bibliografía existente para distintos materiales de carbón [29,30,31,32,33,34,35].

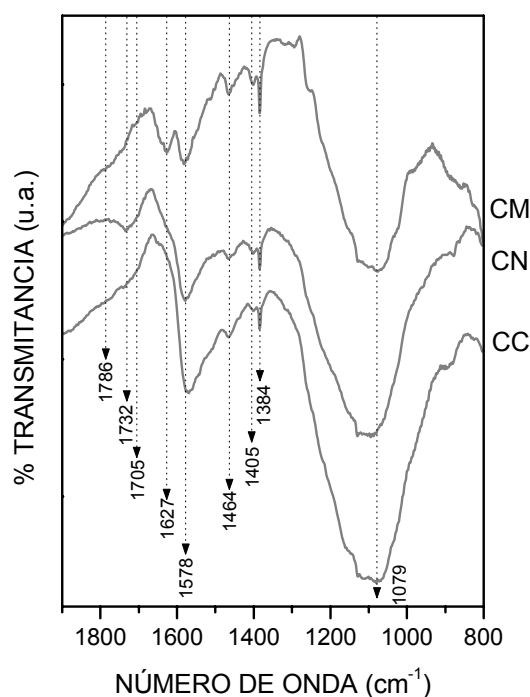


Figura 3.10. Espectros FTIR de los carbones activos

La presencia de bandas centradas en torno a 1740 cm^{-1} (1), 1630-1660 cm^{-1} (2) y 1560 cm^{-1} (3) pueden atribuirse respectivamente a las vibraciones de tensión del enlace C=O en: (1) ácidos carboxílicos, lactonas o grupos anhídridos carboxílicos; (2) quinonas o cetonas

conjugadas; (3) sistemas conjugados como dicetonas, ceto-ésteres y estructuras ceto-enólicas, respectivamente [29,35,36].

Por otro lado, teniendo en cuenta que los carbones activos pueden presentar agua adsorbida en su superficie con la participación de interacciones específicas (enlaces de hidrógeno y/o quimisorción) y no específicas (adsorción física), las bandas en la región 1500-1600 cm^{-1} pueden describirse parcialmente por las vibraciones de oscilación del enlace O-H. Sin embargo, la naturaleza compleja de las bandas en la región 1500-1650 cm^{-1} sugiere que las bandas atribuidas a los enlaces C=C para anillos aromáticos y dobles enlaces, se solapan con las bandas asignadas a las vibraciones de los enlaces C=O y O-H mencionados. En la región espectral desde 1380 a 1470 cm^{-1} aparecen otras bandas de absorción solapadas atribuidas a la vibración de deformación de los enlaces O-H en grupos hidroxilo superficiales y vibraciones de enlaces C-H en varias estructuras C=C-H, y/o a especies carboxilo-carbonato [34] apareciendo a 1460 cm^{-1} también la vibración del enlace O-H en grupos carboxílicos [35,36]. Por último, en la región 1000-1260 cm^{-1} aparece una banda compleja compuesta por varias solapadas que puede asignarse a la presencia de estructuras tipo éter (vibración elástica simétrica), y tipo fenólico (con vibraciones que dan lugar a contribuciones alrededor de 1180 cm^{-1}) que existan en diferentes ambientes [29].

De esta forma, la aparición de dos bandas en el carbón activo CM en torno a 1627 cm^{-1} y 1578 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de grupos tipo quinona o cetonas conjugadas. En la región de número de onda mayor de 1700 cm^{-1} aparecen varios hombros solapados que, dado el carácter básico que presentó este carbón, podrían deberse a la presencia de grupos de tipo pirona en su estructura [36,37]. Sin embargo, la aparición de una banda a 1464 cm^{-1} junto con el pico a 1705 cm^{-1} y un hombro observado en torno a 1730 cm^{-1} podría indicar la existencia de grupos de tipo ácido carboxílico, anhídridos o lactonas en este carbón [36,37].

En el carbón activo CN, la aparición de la banda a 1578 cm^{-1} junto con un hombro en torno a 1630 cm^{-1} podría indicar, de forma similar que en el caso anterior, la presencia de grupos de tipo quinona o cetonas conjugadas. Además, aparece una banda a 1732 cm^{-1} que se desarrolla desde números de onda cercanos a 1660 cm^{-1} que, junto con la aparición de la banda en torno a 1578 cm^{-1} y nuevamente, dado el carácter marcadamente básico de este carbón, podría atribuirse a la presencia de grupos de tipo pirona en su superficie [36]. No se descarta, sin embargo, la existencia de grupos de tipo ácido carboxílico combinados con grupos de tipo fenólico vecinales

o combinaciones de lactonas-grupos fenólicos en este carbón activo, dada su absorción en la región 1660-1740 cm^{-1} [36].

En el carbón activo CC aparece la banda centrada en torno a 1578 cm^{-1} , sin embargo no se observa ningún hombro cercano a 1630 cm^{-1} , banda característica de la presencia de grupos de tipo quinona o centonas conjugadas. Sin embargo, la aparición de hombros anchos junto con la presencia de la banda centrada a 1464 cm^{-1} indica la presencia de grupos ácidos carboxílicos, lactonas o anhídridos. La intensidad de la banda de 1578 cm^{-1} en este carbón CC podría estar relacionada con la existencia de grupos hidroxilo vecinales a los sistemas $\text{C}=\text{C}$ conjugados con grupos carbonilo [36].

Por último, las bandas solapadas que aparecen en los tres carbones en la región entre 1000-1200 cm^{-1} son muy difíciles de asignar y no pueden describirse en términos de grupos funcionales independientes.

A pesar de la dificultad en la interpretación de estos resultados, la identificación de las distintas estructuras oxigenadas en los tres carbones activos pone de manifiesto la existencia de estructuras tipo pirona en el carbón más básico, CN y permite una visión cualitativa y global de la que se extrae la existencia de una gran variedad de grupos oxigenados superficiales en los tres carbones activos. Por tanto, son necesarias otras técnicas de caracterización que permitan corroborar los resultados obtenidos hasta el momento.

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X es una técnica superficial que proporciona información acerca de la composición química de las capas más externas del material analizado, en torno a 4 nm de profundidad [38].

Para conocer la composición superficial de estos carbones activos se han analizado los espectros de detalle de las regiones C 1s y O 1s, elementos más significativos. Además se ha realizado un análisis detallado de sus combinaciones superficiales a partir de la deconvolución de los espectros con el fin de identificar y cuantificar los grupos oxigenados superficiales. Los espectros XPS de los tres carbones activos se muestran en la Figura 3.11.

Los materiales carbonosos dan lugar a un espectro del C 1s caracterizado por su forma asimétrica cuya intensidad decrece lentamente hacia mayores energías de enlace indicando que

existe contribución de grupos funcionales oxigenados [39,40].

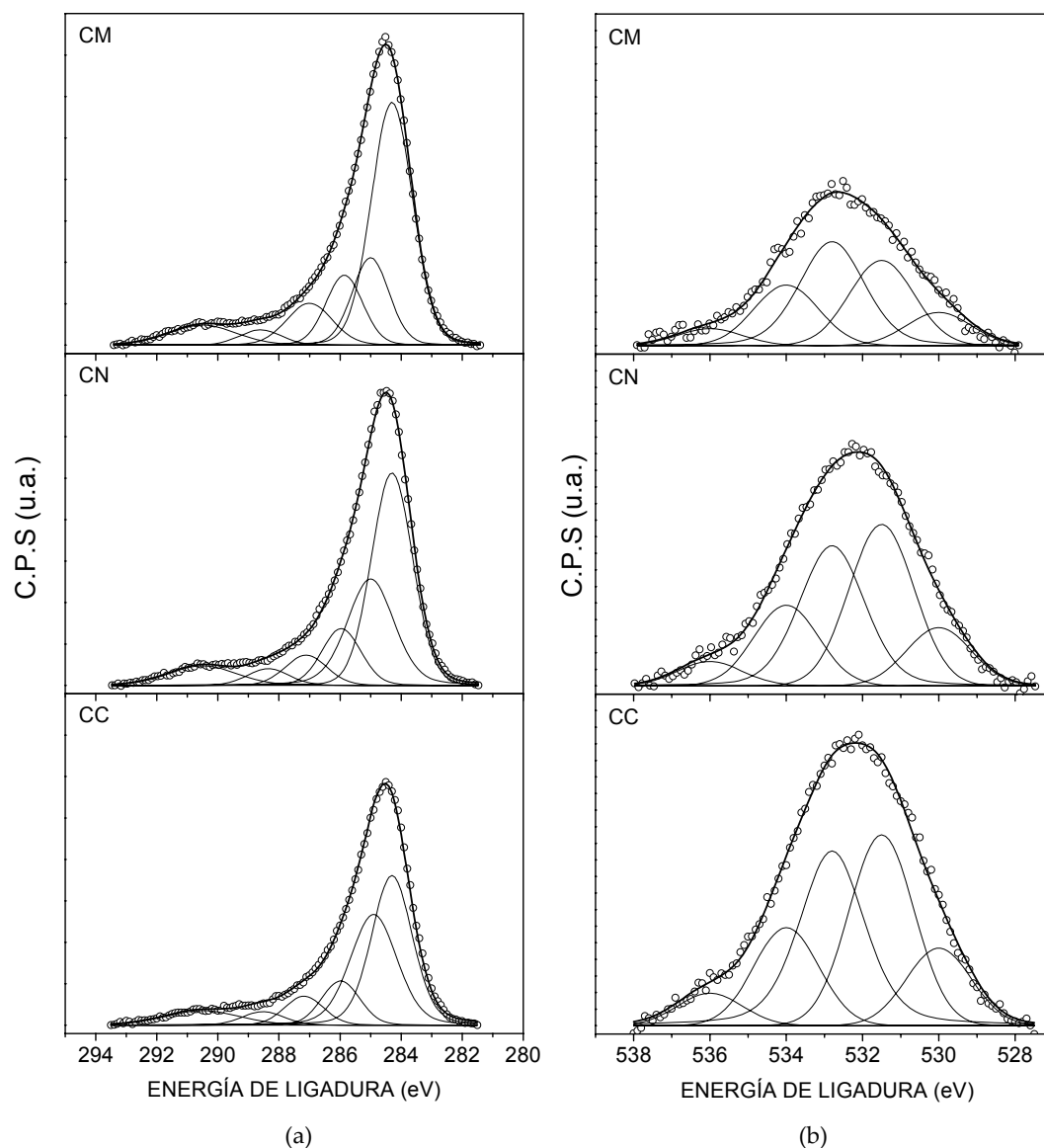


Figura 3.11. Espectros XPS y deconvolución de los CA: (a) región espectral C 1s; (b) región espectral O 1s.

El espectro del C 1s (Figura 3.11 (a)) se ha deconvolucionado en seis bandas simétricas para los tres carbones activos según las asignaciones encontradas en la bibliografía científica [23,35,41,42,43]. Además del pico principal correspondiente a carbono de tipo gráfico o

aromático con una energía de enlace de 284,4 eV, se ha considerado un pico correspondiente a carbono alifático o con defectos estructurales centrado a 285,1 eV [41,43]. Otras tres contribuciones centradas a 286,0, 287,0 y 288,5 eV pueden asociarse en este orden con: enlaces sencillos C–O de grupos de tipo fenólicos o éter, doble enlace C=O en grupos de tipo carbonilo, y enlace del tipo O=C–O– característicos de grupos carboxílicos, anhídridos y/o lactonas. Finalmente, se ha obtenido un último pico centrado a mayor energía de enlace, 290,5 eV, asociado con transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Por otro lado, en la Figura 3.11 (b) se muestra la deconvolución de la región O 1s. Cada espectro se ha deconvolucionado en cinco picos simétricos. La diferencia de energía de ligadura para los distintos picos del oxígeno se debe, por una parte, al tipo de enlace del oxígeno presente en el material y, por otra, a la posición relativa de dicho enlace dentro de una misma estructura molecular. Por ello, la asignación de los picos del oxígeno a los diferentes grupos funcionales resulta muy compleja. El pico a menor energía de enlace, 530,0 eV puede estar asociado con oxígeno unido a la materia inorgánica presente en el carbón y se ha denominado O–II. En torno a 531,5 eV aparece otro pico asociado a uniones dobles oxígeno-carbono C=O características de grupos de tipo carbonilo y/o quinona. A 532,9 eV se observa otro pico que se asocia con la presencia de enlaces sencillos oxígeno-carbono C–O los cuales pueden estar relacionados con grupos de tipo fenólico, éteres, lactonas y/o anhídridos. La contribución al espectro de los grupos de tipo ácido carboxílico (O=C–O–H) aparece a valores de energía de enlace de 533,9 eV. Asimismo, existe una banda característica del agua quimisorbida que normalmente se encuentra en torno a 536,0 eV y que en algunos casos presenta una señal importante [23,42,44].

Las concentraciones relativas de los grupos oxigenados superficiales obtenidas por deconvolución de las regiones XPS C 1s y O 1s de los tres carbones activos se resumen en la Tabla 3.7, donde no se observan diferencias muy importantes entre los tres carbones activos. Sin embargo, se aprecia que la proporción de carbono alifático aumenta en el sentido CM<CN<CC, lo que indica una mayor proporción de carbono desordenado en el carbón activo CC [41,43]. Esta tendencia corrobora los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y análisis térmicos (TG-DTA y TPO) con respecto al grado de orden de los CA estudiados.

Además, a partir del análisis de los espectros se ha determinado la relación atómica O/C de los tres carbones activos según el apartado 2.3.4.3 del Capítulo 2 [45], valor que se presenta

en la Tabla 3.7. Se observa que el carbón CC presenta el mayor contenido superficial de oxígeno, mientras que el carbón CM tiene el valor más bajo de los tres. Esta relación está de acuerdo con los resultados obtenidos por valoración de Boehm, donde CM presentó la menor cantidad de grupos superficiales frente al máximo obtenido con el carbón CC.

Tabla 3.7. Distribución de los grupos superficiales oxigenados obtenida por deconvolución de las regiones espectrales C 1s y O 1s, y relación atómica O/C en los carbones activos comerciales

PICO	ASIGNACIÓN	DISTRIBUCIÓN DE GOS (%)		
		CM	CN	CC
C 1s				
284,4	C aromático	49,7	44,5	39,2
285,1	C alifático (defectos)	17,5	27,1	33,3
286,0	C—OH; C—O—C	13,1	11,4	10,4
287,1	C=O	9,7	6,5	7,2
288,5	COOH; COOC	3,2	3,6	3,5
290,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,8	6,9	6,6
O 1s				
530,0	O—II	10,7	12,2	12,9
531,5	C=O	27,5	33,9	31,8
532,9	C—O	36,8	31,8	33,6
534,0	COOH	19,6	16,9	16,3
536,0	H ₂ O adsorbida	5,5	5,1	5,4
Relación atómica O/C		0,029	0,046	0,070

❖ Desorción a temperatura programada en nitrógeno TPD

Finalmente, para completar el análisis químico superficial de los carbones activos se han realizado experimentos de desorción térmica programada en nitrógeno. El análisis por TPD se basa en la descomposición térmica de los distintos grupos oxigenados superficiales del carbón activo para formar CO y CO₂.

El CO₂ aparece, en general, a menores temperaturas que el CO, y suele atribuirse a la descomposición de grupos de tipo ácido como ácidos carboxílicos, lactonas y anhídridos carboxílicos, mientras que el CO se desprende a temperaturas más altas y se atribuye a grupos débilmente ácidos, neutros o básicos como grupos tipo fenólico, carbonilos, quinonas, éteres y

pironas, en los que el carbono se encuentra generalmente unido a un único átomo de oxígeno. No obstante, la presencia de grupos tipo pirona podría hacer aparecer CO₂ además de CO a altas temperaturas [23,34,35].

La cantidad total de CO y CO₂ desorbido da una medida de la concentración de grupos superficiales oxigenados presentes en cada carbón activo, sin embargo, existen ciertas discrepancias en la bibliografía en cuanto a la asignación de las bandas a grupos funcionales concretos, debido a que la temperatura de un pico en la curva puede verse afectada por las propiedades texturales del material, la velocidad de calentamiento u otros parámetros referentes al sistema experimental utilizado [23].

No obstante, se han seleccionado los intervalos de temperatura, que se muestran en la Tabla 3.8, para la asignación de los distintos grupos superficiales según los datos recopilados por Szymanski *et al.* [46], y de los resultados obtenidos por Figueiredo *et al.* [23] y Moreno-Castilla *et al.* [34,35].

Tabla 3.8. Asignación de GOS según las temperaturas de desorción en las curvas TPD

	Carboxílicos	Anhídridos	Lactonas	Fenólicos	Carbonilos y quinonas	Éteres y cromenos	Pironas
T desorción (°C)	100-400	400-600	500-700	600-700	700-900	~800	800-1000
Especie desorbida	CO ₂	CO ₂ +CO	CO ₂	CO	CO	CO	CO ₂

Las curvas TPD de los tres carbones activos se muestran en la Figura 3.12, representando las cantidades de CO₂ y CO para cada uno de los carbones frente a la temperatura, así como la correspondiente deconvolución de cada curva para determinar la distribución de los distintos grupos superficiales. Este tratamiento matemático se realizó de acuerdo al trabajo de Figueiredo *et al.* utilizando curvas tipo Gausiana simétricas y el programa informático PeakFit 4.12 [23].

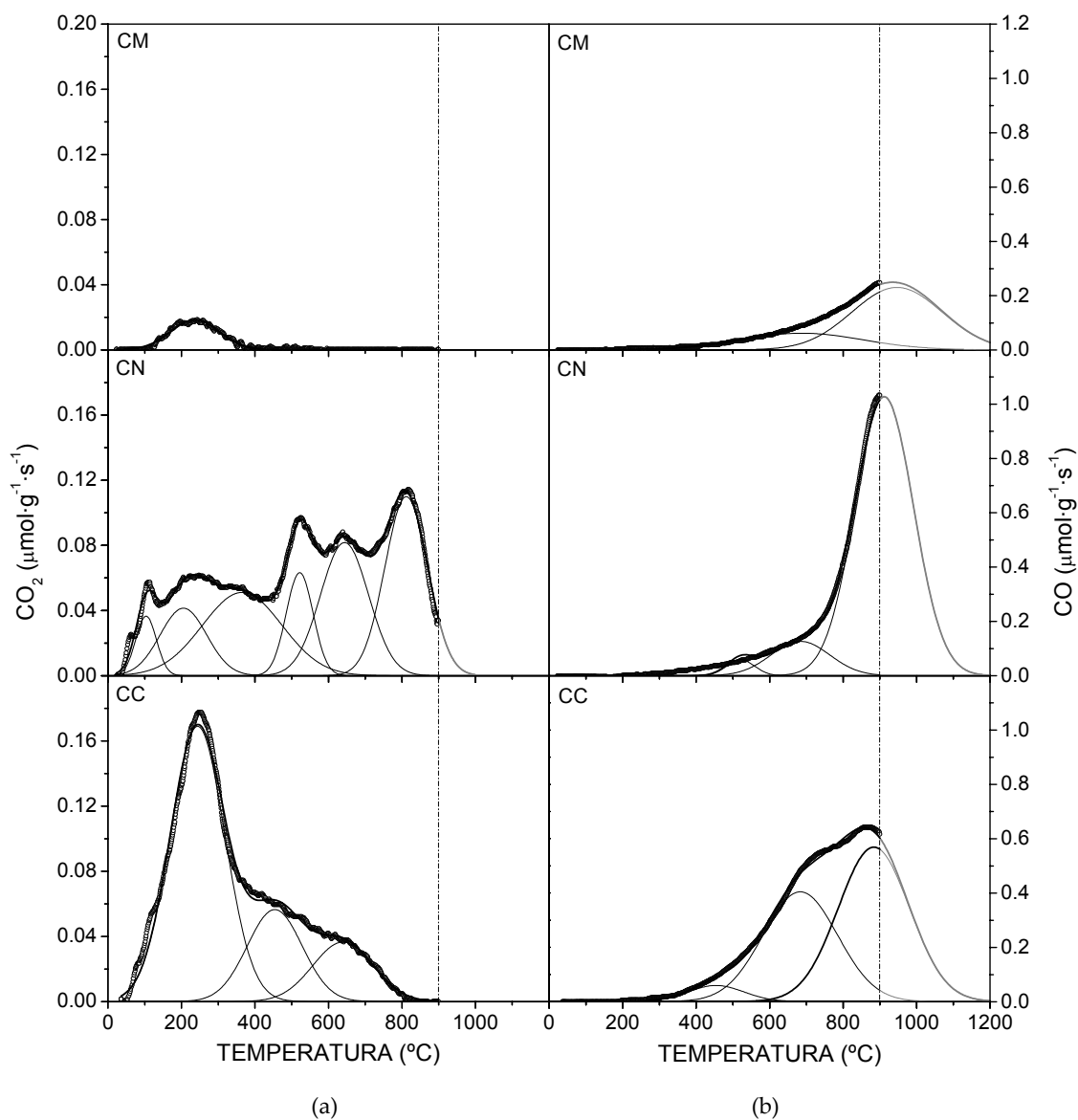


Figura 3.12. Curvas TPD y deconvolución de los tres carbones activos: (a) CO_2 ; (b) CO .

Para la interpretación de los grupos que desorben como CO hay que tener en cuenta que los experimentos se realizaron hasta 900°C donde las curvas TPD no finalizaron, por tanto, se ha optado por simular la caída de las mismas hasta 1200°C para completar la deconvolución. De esta forma se puede haber cometido cierto error por defecto en la determinación del porcentaje de grupos tipo carbonilo. A partir de la integración de las curvas TPD se han

calculado las cantidades totales de dióxido y monóxido de carbono desprendidos para cada carbón activo. Los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Asignación de los grupos oxigenados superficiales por deconvolución de las curvas TPD y cantidades totales desorbidas para cada carbón activo

Especie desorbida	Tipo GOS	CARBÓN ACTIVO		
		CM	CN	CC
CO ₂	Carboxílicos (%)	100	39,5	63,5
	Anhídridos (%)	----	10,0	21,4
	Lactonas (%)	----	23,0	15,1
	Pironas (%)	----	27,5	----
	Total CO₂ (μmol·g⁻¹)	16	330	280
CO	Anhídridos (%)	----	2,4	4,5
	Fenólicos (%)	26,5	10,7	40,7
	Carbonilos* (%)	73,5	86,9	54,8
	Total CO (μmol·g⁻¹)	293	782	1129

*Incluidos: carbonilos, quinonas, éteres y cromenos

El carbón activo CM presenta la menor cantidad de oxígeno de los tres carbones analizados, en términos tanto de CO como de CO₂ desorbido mientras que el carbón CC se presenta como el más oxidado superficialmente. Sin embargo, al contrario que en los resultados obtenidos por XPS, aquí sí se observan diferencias significativas entre los tres carbones activos.

En primer lugar, mientras que el carbón CM tiene una única banda correspondiente a ácidos carboxílicos en la curva de CO₂, en los carbones CN y CC se observa una distribución mucho más compleja, aunque la principal contribución también corresponde a ácidos carboxílicos. Cabe destacar la aparición de una banda de CO₂ centrada en torno a 812° C en el carbón CN. La desorción de CO₂ a tan alta temperatura es motivo de discrepancia en la bibliografía científica existente, y puede estar asociada a la desorción de grupos tipo pirona u otras combinaciones de funcionalidades éter-carbonilo [47,48], como a otros grupos, de tipo lactona por ejemplo, que se encuentren en distinta zona del material, como en microporos más internos [49]. Sin embargo, dado el carácter marcadamente básico de este carbón, junto con los resultados observados por FTIR parece más lógico pensar que se trata de grupos de tipo básico como las pironas.

A partir de las curvas de CO se observaron dos contribuciones principales para los tres carbones asignadas a grupos de tipo fenólico y carbonilos. En los carbones CN y CC se detectó además un tercer pico más pequeño asignado a grupos tipo anhídrido carboxílico. Cabe destacar que la contribución de los grupos de tipo fenólico al total de la curva de CO es mucho más acusada en el carbón CC, que presentó un pH de slurry ligeramente ácido.

Como conclusión, a partir de todos los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización superficial, puede establecerse que el carbón activo CM es el menos funcionalizado de los tres, con el menor contenido en grupos oxigenados superficiales, presentando ligero carácter básico que vendrá determinado por los centros ricos en electrones del carbón y los grupos de tipo carbonilo o quinona que presenta. El carbón CN, sin embargo, presenta elevadas cantidades de grupos oxigenados superficiales muy variados, desde ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas, de carácter fundamentalmente ácido, hasta grupos de tipo carbonilo, quinonas o pironas, preferentemente básicos, que deben influir en el carácter fuertemente básico de este carbón. Asimismo, el carbón CC es el que presenta el mayor grado de funcionalización de los tres, con grupos de tipo ácido carboxílico, fenólicos y carbonilos en su mayoría, que le confieren un cierto carácter ácido a su superficie.

3.1.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CARBONES ACTIVOS

Un aspecto importante a tener en cuenta en los estudios de caracterización, tanto de la superficie como globales, es el alcance de las técnicas utilizadas y qué tipo de información proporcionan para llegar a entender cuáles nos aportan más información útil para la reacción que se va a estudiar. Dado que se trata de una reacción líquido-sólido, y dada la altísima superficie específica de los materiales analizados, cabe esperar que no todo el volumen de poros del material sea accesible a los reactantes.

De esta forma, las valoraciones químicas y la medida de la acidez ($\text{pH}_{\text{slurry}}$), que se llevan a cabo en disolución acuosa, muestran una distribución de grupos ácidos y básicos, que aunque no pueda ser tomada de forma rigurosamente cuantitativa, es apropiada para describir el comportamiento ácido-base del carbón en disolución.

En el estudio de los carbones mediante FTIR hay que considerar que, dada la preparación de las muestras diluidas en KBr y con cantidades menores de 1 mg, esta técnica no puede considerarse cuantitativa, aunque proporciona información valiosa acerca del tipo de grupos oxigenados que presenta el carbón.

Por XPS, que alcanza solamente las capas más externas del material, puede suponerse que toda la superficie analizada tiene una alta probabilidad de estar en contacto con el líquido en la reacción estudiada, con lo que los resultados obtenidos serán significativos en cuanto al comportamiento de los soportes en reacción. No obstante, probablemente los reactantes alcancen una mayor profundidad en la partícula de catalizador que esta técnica.

Por último, en los estudios de TPD, la desorción de grupos oxigenados puede no llegar a producirse en toda la superficie del carbón activo, bien por problemas difusionales o por impedimentos estéricos. Así, puede que determinados grupos localizados en microporos estrechos más internos no sean detectados por esta técnica.

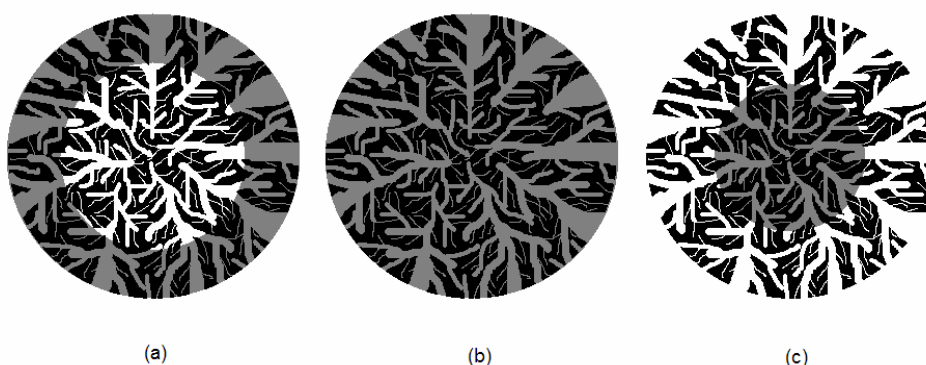


Figura 3.13. Distribución ideal de los grupos oxigenados en una partícula de carbón activo: (a) cáscara de huevo, (b) uniforme y (c) yema de huevo

Con todo esto se plantea que las distintas técnicas de caracterización utilizadas para el estudio superficial de los carbones activos proporcionarán resultados más o menos útiles en función de la distribución de los grupos oxigenados en el carbón activo. En general, la distribución de los grupos oxigenados del carbón activo podría adoptar las tres situaciones ideales que se muestran en la Figura 3.13. En el caso (a) los grupos oxigenados se encontrarían distribuidos principalmente en la superficie más externa de la partícula de carbón, en los poros

más externos con distribución tipo cáscara de huevo. En el caso (b) los grupos oxigenados se encontrarían distribuidos uniformemente en toda la superficie del carbón activo, tanto en microporos internos como en los poros más externos. Por último, en el caso (c) los grupos estarían principalmente localizados en poros internos del carbón activo, en una distribución tipo yema de huevo.

Se ha utilizado la comparación entre las relaciones atómicas O/C superficiales (XPS y TPD) y obtenida por análisis elemental para determinar esta distribución en los tres carbones activos [23,50]. La comparación se muestra en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Relaciones atómicas O/C de los carbones activos

CARBÓN ACTIVO	Global	XPS	TPD
CM	0,030	0,029	0,004
CN	0,020	0,046	0,019
CC	0,080	0,070	0,025

En el caso del carbón activo CM las relaciones O/C_{global} y O/C_{XPS} presentan prácticamente el mismo valor sugiriendo que el oxígeno está distribuido uniformemente por toda la superficie del carbón. Sin embargo, la relación O/C_{TPD} es mucho menor que la relación O/C_{global} indicando que solo una parte de los grupos oxigenados se desprendieron por TPD. Dado que el carbón activo CM mostró el mayor volumen de microporos de los tres, parece razonable concluir que una gran parte de sus grupos oxigenados superficiales se encuentran en los microporos más internos [50].

Para el carbón activo CN, la relación O/C_{XPS} es mayor que O/C_{global} , lo que indica que una gran parte de los grupos oxigenados superficiales pueden estar distribuidos en la superficie más externa. Además, parece que estos grupos oxigenados superficiales se han desorbido completamente durante el análisis por TPD, según revela la comparación de las relaciones O/C_{TPD} y O/C_{global} . Consistente con estos resultados aparece el hecho de que este carbón activo presenta altos valores del volumen de meso y macroporos, lo que lleva a concluir que los grupos oxigenados superficiales están principalmente distribuidos en la superficie más externa de este carbón, aproximándose a una distribución tipo cáscara de huevo.

Finalmente, el carbón activo CC presenta una relación O/C_{global} ligeramente superior a O/C_{XPS} sugiriendo que sus grupos oxigenados superficiales se encuentran más o menos uniformemente distribuidos en toda su superficie. Su estructura porosa está gobernada fundamentalmente por microporos, y una parte de los grupos oxigenados superficiales no desorbe por TPD dado que la relación O/C_{TPD} es menor que la relación O/C_{global} . Podría pensarse, por tanto, en una distribución intermedia entre uniforme y yema de huevo para los grupos oxigenados superficiales de este carbón.

Estos resultados guardan estrecha relación con los cambios tan pequeños que se han observado en la micro y mesoporosidad al someter a los carbones activos a los experimentos de TPD. Este efecto parece indicar que el calentamiento progresivo elimina principalmente grupos superficiales localizados en macroporos y mesoporos más externos y en el área externa de la partícula de carbón [46].

En resumen, los tres carbones activos estudiados presentan como características más significativas:

- El carbón activo CM presenta estructura desordenada con dominios gráficos de pequeño tamaño, típica de materiales carbonosos amorfos. Sin embargo, parece ser un material más ordenado que los otros dos carbones activos y presenta una menor proporción de carbono más reactivo y, por tanto, menor tendencia a oxidarse. Contiene una proporción considerable de cenizas constituidas principalmente por silicio y aluminio. Atendiendo a sus propiedades texturales, presenta una elevada superficie específica con un alto volumen de microporos y también una importante contribución de meso y macroporosidad a su textura. En cuanto a su composición química superficial, este carbón contiene una cantidad de oxígeno intermedia, sin embargo, los grupos oxigenados están distribuidos uniformemente en toda su superficie, lo que hace que las cantidades de grupos oxigenados superficiales detectados por TPD y XPS sean las más bajas de los tres carbones. Los grupos oxigenados superficiales son fundamentalmente de tipo carbonilo y cetona o combinaciones de éstos, presentando además grupos de tipo fenólico, lactonas y ácidos carboxílicos en menores proporciones. Este carbón presenta una superficie de carácter básico.

- El carbón activo CN también presenta una estructura poco ordenada, por su mayor tendencia a la oxidación parece tener dominios grafiticos más pequeños o con distinta orientación, lo que lo convierte en un material con mayor proporción de defectos y bordes de planos donde se localizan centros más reactivos para la oxidación. Su contenido en cenizas es el más elevado de los tres, y están constituidas por silicio y aluminio principalmente, aunque también se han observado otros metales como Fe, Mg, Na y Ca. Este carbón presenta también una elevada superficie específica con los mayores volúmenes de meso y macroporos. Contiene un menor contenido total de oxígeno que el carbón CM pero, sin embargo, parece tener los grupos oxigenados superficiales localizados en la superficie externa del material, mucho más accesibles. Dichos grupos son muy variados, desde grupos ácidos tipo carboxilo, anhídridos y lactonas, hasta grupos predominantemente básicos tipo quinonas conjugadas y pironas, que son los más abundantes. Este carbón presenta, de este modo, una superficie marcadamente básica.
- Por último, el carbón activo CC presenta una estructura que es la más desordenada de los tres carbones, tiene mayor tendencia a la oxidación lo que conlleva mayores concentraciones de centros activos asociados a bordes de plano y defectos estructurales, siendo las entradas a los microporos zonas ricas en este tipo de centros activos. Tiene un menor contenido en cenizas metálicas que el carbón anterior y también están constituidas principalmente por Si y Al, con una proporción de Fe similar al carbón CN. En cuanto a su textura, tiene una elevada superficie específica algo menor que los otros dos carbones activos, siendo fundamentalmente microporoso. Este carbón activo presenta la mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales, distribuidos en una disposición intermedia entre uniforme y tipo yema de huevo. Los grupos que contiene son principalmente ácidos carboxílicos, fenólicos, carbonilos y cetonas, los cuales le confieren un carácter superficial levemente ácido.

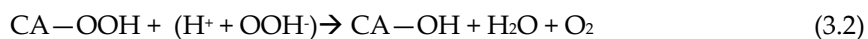
3.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

La reacción estudiada en este trabajo, oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno mediante catalizadores sólidos, se enmarca dentro de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs). Este tipo de tratamientos representa una opción eficaz para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales [51,52,53,54,55,56,57,58].

El proceso está basado en la descomposición catalítica del H_2O_2 , para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) capaces de oxidar los contaminantes orgánicos presentes en el medio. Debido a su elevada reactividad, estos radicales hidroxilo son altamente inestables y, por lo tanto, deben ser generados *in situ* en el medio de reacción vía procesos redox [59]. De este modo, teniendo en cuenta el papel como soporte catalítico de los carbones activos en este trabajo, es imprescindible el estudio de su comportamiento en la oxidación de fenol para determinar si poseen o no actividad en dicha reacción y, si es así, qué variables influyen en ella. Para este estudio se han llevado a cabo experimentos de descomposición de H_2O_2 , adsorción de fenol y oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno.

3.1.2.1. DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

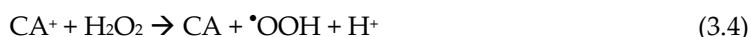
Ha sido ampliamente demostrado que los carbones activos descomponen el peróxido de hidrógeno en diferentes condiciones de operación [60], proceso esencial ya que el H_2O_2 es la fuente de radicales $\bullet\text{OH}$ en la reacción estudiada. De esta forma, Bansal *et al.* [18] propusieron que el intercambio de un grupo superficial hidroxilo del carbón con un anión del peróxido de hidrógeno, daría lugar a la formación de un grupo peróxido en la superficie del carbón que, a continuación, sería capaz de descomponer otra molécula de agua oxigenada con la consiguiente liberación de O_2 , regenerándose la superficie según las siguientes reacciones (3.1) y (3.2):



Además, otros autores en estudios más recientes sugieren que la reacción de descomposición puede ocurrir a través de un mecanismo de reacción en cadena con la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, entre otros, como intermedios de reacción [60,61,62,63,64,65],

observando en algunos casos la oxidación de la materia orgánica en disolución [63,64,65]. Todos ellos coinciden en que la naturaleza química superficial y, más concretamente, la existencia de centros básicos, juega un papel fundamental en la reacción de descomposición del H₂O₂.

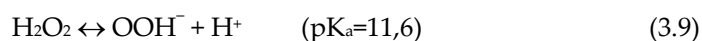
Según estas hipótesis, el carbón activo sería capaz de ceder electrones a la molécula de H₂O₂ iniciando la formación de radicales hidroxilo, de forma que la descomposición del agua oxigenada transcurriera según un mecanismo redox similar al proceso Fenton del tipo:



que daría lugar a agua y oxígeno en las etapas de terminación por reacción con más H₂O₂ o recombinación de los radicales formados según las reacciones más probables entre estas especies [66,67]:

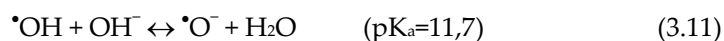
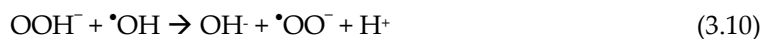


Ambos mecanismos estarán fuertemente influidos por el valor del pH del medio de forma que la disociación del agua oxigenada en medio alcalino provocará un aumento en su velocidad de descomposición:



Atendiendo al planteamiento de Bansal *et al.* [18], un aumento en el medio de la especie disociada OOH⁻ favorecerá el intercambio con el grupo hidroxilo del carbón.

Por otro lado, la especie OOH⁻ reacciona muy rápidamente con los radicales $\cdot OH$ [66,68] y, además, estos radicales en medio alcalino, se podrían convertir rápidamente en su base conjugada [66,69], reacciones que pueden acelerar el proceso global de descomposición de agua oxigenada.



Además, en medio ácido según Khalil *et al.* [60], el radical $\cdot\text{OOH}$ se estabiliza adsorbiéndose en el catalizador, carbón activo en este caso, suprimiendo así el mecanismo de reacción en cadena y con la consiguiente disminución de la velocidad de reacción.

Con estas premisas, resulta indispensable analizar el comportamiento que presentan los carbones activos en la reacción de descomposición del agua oxigenada para aclarar cuáles de sus propiedades son las más influyentes en la activación del H_2O_2 durante la oxidación catalítica de fenol. Todos los experimentos se han realizado con las siguientes condiciones: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=50^\circ \text{C}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbón activo.

En la Figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos para los ensayos de descomposición de H_2O_2 con los tres carbones activos y a tres valores de pH inicial: 3, 6 y 9.

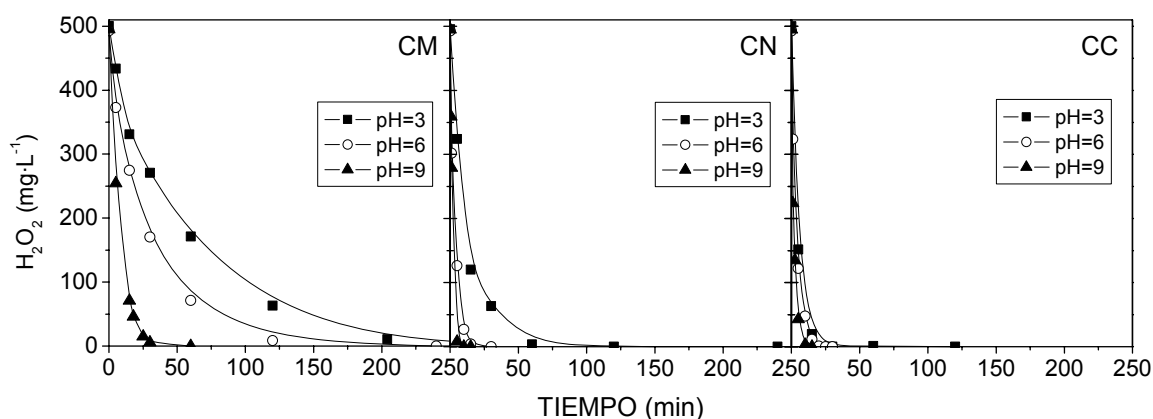


Figura 3.14. Evolución de la concentración de H_2O_2 con el tiempo en ensayos de descomposición directa

Con fines comparativos y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la bibliografía [60], se puede realizar una aproximación considerando que la velocidad de la reacción de descomposición de H_2O_2 sigue un modelo cinético de primer orden con respecto a la concentración de agua oxigenada, asumiendo que al trabajar con el catalizador en polvo y con la suficiente velocidad de agitación, el sistema opera en régimen de control químico,

minimizándose las limitaciones difusionales. De esta forma, asumiendo cinética irreversible de primer orden resulta:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_d \cdot [H_2O_2] = (-r_{H_2O_2}) \quad (3.12)$$

En esta expresión, k_d es una constante cinética aparente que dependerá de la masa de carbón activo y su naturaleza, del pH del medio y la temperatura de reacción. A partir de la integración y linearización de esta ecuación se han obtenido los valores de las constantes de velocidad, k_d , mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los valores experimentales de concentración y tiempo. Los valores de la constante cinética se muestran en la Tabla 3.11, junto con los del coeficiente de correlación obtenido, r^2 , que confirman la bondad del ajuste en todos los casos.

Tabla 3.11. Constantes cinéticas para la descomposición de H_2O_2 y coeficiente de correlación

CARBÓN ACTIVO	pH ₀	DESCOMPOSICIÓN DIRECTA	
		k_d (min ⁻¹)	r^2
CM	3	0,019	0,996
	6	0,033	0,998
	9	0,146	0,994
CN	3	0,074	0,995
	6	0,308	0,992
	9	0,853	0,996
CC	3	0,175	0,997
	6	0,240	0,994
	9	0,495	0,996

En líneas generales se observa que la velocidad de descomposición del agua oxigenada está favorecida al aumentar el valor del pH inicial del medio, aunque esta tendencia aparece más marcada en el caso del carbón CN como se observa también en la Figura 3.15.

Además, dependiendo del CA, se han obtenido valores muy diferentes en la velocidad de descomposición, hecho que marcará su comportamiento en la reacción de oxidación de fenol. De este modo, a pH ácido es el CC el que da lugar a la mayor velocidad de descomposición,

mientras que a pH básicos es el CN el que descompone más rápidamente el H_2O_2 .

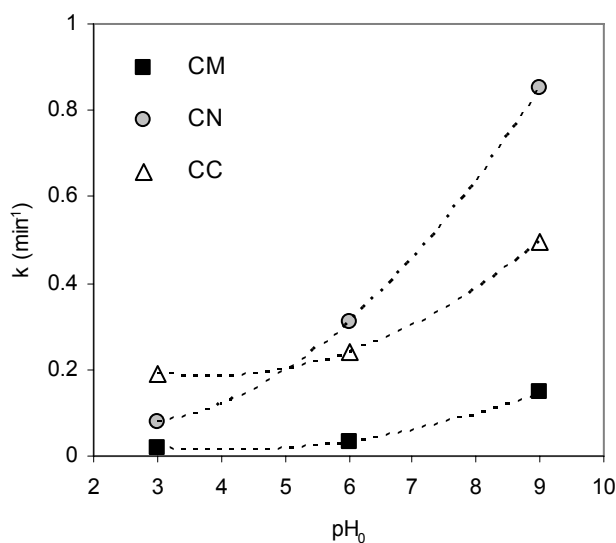


Figura 3.15. Influencia del pH inicial en la constante cinética de descomposición de H_2O_2

Como se ha comentado, el mecanismo de descomposición del agua oxigenada en la superficie del carbón activo no está del todo claro. Sin embargo, en general, los carbones con un carácter básico y/o centros activos reducidos dan lugar a una mayor velocidad de la reacción. En este sentido, además de las condiciones de temperatura y pH del medio, la velocidad de descomposición del H_2O_2 estará afectada por la disponibilidad del carbón activo para ceder electrones a la molécula de H_2O_2 .

Por tanto, la existencia de centros ricos en electrones, que actúen como centros básicos de Lewis, favorecerá la descomposición del H_2O_2 . Estos centros podrían estar asociados a distintas situaciones en el carbón activo:

- Electrones deslocalizados de los planos basales de las capas de grafeno.
- Centros ricos en electrones libres concentrados en los bordes de las capas de grafeno y defectos estructurales, mucho más reactivos que los anteriores.
- Grupos funcionales de tipo básico, como podrían ser combinaciones de grupos

carbonilo/cetona y éter, en una estructura con enlaces altamente conjugados que incrementen la densidad electrónica en sus alrededores, convirtiéndose así en zonas nucleófilas capaces de donar electrones al H_2O_2 [28].

- Impurezas metálicas de hierro, cerio, manganeso, cobre u otros metales que catalicen la descomposición de H_2O_2 según el proceso tipo Fenton.

Así, analizando los resultados obtenidos a $\text{pH}=3$, donde las reacciones (3.9-3.11) están inhibidas, las diferencias encontradas en los tres carbones activos podrían explicarse según sus propiedades específicas.

En el carbón activo CM se ha observado la menor velocidad de descomposición de H_2O_2 y, por tanto, presentará una menor concentración de centros activos para esta reacción. El hecho de que este carbón activo sea el que presenta un carácter más ordenado de los tres, como se observó por Raman, TG y TPO, con una menor proporción de carbono más reactivo, puede estar relacionado con una menor cantidad de centros activos ricos en electrones capaces de promover procesos redox para descomponer el H_2O_2 . Además, este carbón presenta el menor contenido en cenizas de los tres, con cantidades insignificantes de metales activos en esta reacción, con lo que el efecto de la presencia de ciertos metales no parece ser un factor muy influyente.

Por otro lado, al utilizar el carbón activo CC se obtuvo la mayor velocidad de descomposición del H_2O_2 . Según los resultados de caracterización, este material presentó la superficie con la mayor concentración de grupos oxigenados superficiales, preferentemente de tipo ácido-neutro que, en principio no catalizarían e incluso impedirían la descomposición del H_2O_2 [60,65]. No obstante, también fue el material con una mayor proporción de microporos y un mayor grado de desorden estructural, presentando una menor temperatura de combustión y, consecuentemente, una mayor cantidad de centros ricos en electrones muy reactivos, que serían capaces de descomponer el H_2O_2 . Por otro lado, el contenido en cenizas de este carbón activo es similar al anterior, siendo el hierro el único metal activo encontrado en una proporción másica del 0,15%.

Finalmente, el carbón activo CN presentó una velocidad de descomposición intermedia. Tiene un grado de organización estructural intermedia entre los dos anteriores y además, posee

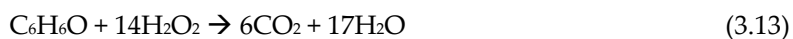
una superficie marcadamente básica, con grupos de tipo pirona, que favorecerán la descomposición del H₂O₂ en mayor proporción que en el carbón CM. Cabe destacar, además, que este carbón presentó el mayor contenido en cenizas metálicas, entre las que se detectó un 0,2% de hierro.

El hecho de que el pH no influya en el mismo grado en la reacción de descomposición de H₂O₂ con los tres CA analizados puede deberse a la acidez superficial, de forma que el carbón activo más básico ha presentado las mayores variaciones de la constante cinética con el pH del medio.

A pesar de estos resultados, quedan aspectos que no han sido aclarados del todo respecto al papel que juegan tanto los grupos oxigenados superficiales o el carácter ácido o base, como la estructura de los carbones, en la reacción de descomposición del H₂O₂. Por este motivo, se ha planteado un estudio con estos tres carbones activos donde se ha modificado su superficie a través de distintos tratamientos, para un análisis en mayor profundidad, resultados que serán expuestos y comparados con los anteriores en el apartado 3.2 de este Capítulo.

3.1.2.2. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

La oxidación completa de fenol con peróxido de hidrógeno puede expresarse según la reacción:



Sin embargo, la oxidación de fenol no alcanza en una sola etapa la mineralización total a CO₂ y H₂O, sino que se pueden producir distintos intermedios de reacción y rutas de degradación dependiendo de las condiciones de operación [70,71].

En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de los tres carbones, analizando la influencia del pH inicial en la oxidación catalítica de fenol a 50° C, y con la cantidad estequiométrica de agua oxigenada (500 mg·L⁻¹) necesaria para la mineralización total de 100 mg·L⁻¹ de fenol. Con el fin de discriminar entre oxidación y adsorción de fenol, se han realizado los mismos experimentos en ausencia de agua oxigenada. En todos los casos se empleó una cantidad de carbón de 500 mg·L⁻¹. En la Figura 3.16 se muestra la evolución con el

tiempo del carbono orgánico total (COT), en términos de conversión, en los experimentos de adsorción y oxidación a $\text{pH}_0=3$, junto con la evolución del peróxido de hidrógeno y en la Tabla 3.12 se presentan los resultados obtenidos a 240 min de reacción a distintos valores de pH inicial, junto con la conversión de H_2O_2 alcanzada.

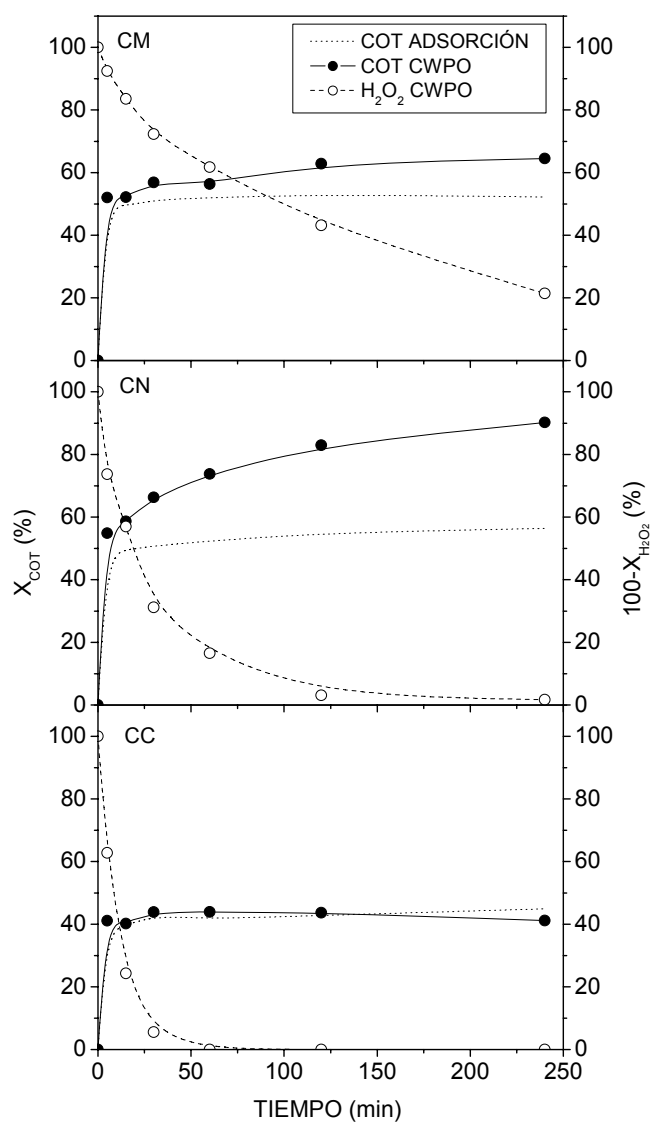


Figura 3.16. Evolución de la conversión de COT y H_2O_2 en experimentos de adsorción y CWPO a $\text{pH}_0=3$

Atendiendo en primer lugar a los resultados obtenidos para la adsorción de fenol, se observó en todos los casos, independientemente del carbón activo empleado, que durante los

cinco primeros minutos se adsorbe prácticamente el 90% del fenol correspondiente al equilibrio de adsorción, tal y como puede verse en la Figura 3.16, hecho que se repite a todos los valores de pH. Por otro lado, se han observado diferencias significativas en función del carbón y pH utilizados.

Tabla 3.12. Resultados obtenidos en la adsorción y oxidación de fenol con los tres carbones activos

CARBÓN ACTIVO	pH ₀	X _{COT} ADS (t=240 min) (%)	X _{COT} CWPO (t=240 min) (%)	X _{H2O2} CWPO (t=240 min) (%)	Actividad observada
CM	3	52,0	64,5	78,8	Sí (baja)
	6	67,7	68,0	92,0	No
	9	55,5	57,0	100	No
CN	3	56,4	90,2	98,3	Sí (alta)
	6	73,5	71,4	100	No
	9	44,9	43,7	100	No
CC	3	45,0	43,5	100	No
	6	48,7	49,0	100	No
	9	47,8	46,5	100	No

En general, la adsorción física de una molécula sobre un sólido requiere fuerzas dispersivas de atracción o fuerzas de Van der Waals entre las especies adsorbidas y la superficie del sólido, y la magnitud del fenómeno estaría relacionada con las características texturales del adsorbente. Así, una mayor área superficial conllevaría, en general, una mayor capacidad de adsorción del sólido. Sin embargo, en los materiales microporosos, como los carbones activos estudiados, pueden existir problemas de difusión interna. Esto justificaría que el carbón activo CC, con una elevada superficie específica, presente una menor capacidad de adsorción que los otros dos carbones, como consecuencia de la existencia de limitaciones difusionales relacionados con la microporosidad, alrededor del 90% de su volumen total de poros. Así, un mayor volumen de macro y mesoporos puede favorecer una mayor capacidad de adsorción en los carbones CM y CN.

No obstante, ha sido ampliamente estudiado que las características superficiales del carbón activo juegan un papel fundamental en su capacidad de adsorción de compuestos fenólicos, y aún más, en la posibilidad de que se produzca adsorción irreversible (quimisorción) de este tipo de compuestos en presencia de oxígeno disuelto [26,27,72,73,74]. Así, en líneas

generales, la presencia de grupos oxigenados superficiales de tipo ácido en la superficie del carbón da lugar a una menor capacidad de adsorción de compuestos fenólicos. Este efecto puede deberse a una disminución tanto de la adsorción física como de la quimisorción. En primer lugar, la presencia de grupos de tipo ácido conlleva una mayor interacción de los iones del agua con la nube electrónica del carbón, lo cual provocará una disminución de las interacciones por dispersión del carbón con el fenol [72]. En segundo lugar, Vidic *et al.* observaron que la presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón disminuía la adsorción irreversible de compuestos fenólicos, ya que son los grupos básicos los que juegan un papel fundamental en los fenómenos de polimerización superficial (“oxidative coupling”) [27].

De esta forma, atendiendo a las propiedades químicas superficiales de los carbones activos, el carbón CC presenta un elevado contenido en grupos funcionales ácidos que podrían ser los responsables de la menor capacidad de adsorción encontrada, además de presentar una distribución porosa dominada por microporos. Los carbones CM y CN, con importantes contribuciones de macro y mesoporosidad a su textura junto a un carácter superficial básico, dan lugar a una mayor capacidad de adsorción.

En cuanto al efecto del pH, se ha observado que en los tres carbones la mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH inicial de 6, mientras que fue menor a valores de 3 ó 9. Esto podría deberse a que, aunque en medios ácidos se favorece el fenómeno de la adsorción física, en medios básicos podrían producirse interacciones electrostáticas entre el adsorbato y la superficie del carbón, incrementándose su capacidad de retención. Por tanto, existirá un valor de pH, dentro del intervalo utilizado, en el que la adsorción de fenol sea máxima y será en torno a valores de pH neutro [75].

Aunque todos los carbones activos catalicen la descomposición de H_2O_2 , se ha observado actividad catalítica significativa para la oxidación de fenol en un solo caso. Así, a partir de las diferencias obtenidas entre el COT eliminado por adsorción y por oxidación con H_2O_2 se puede establecer si el carbón analizado presenta actividad en la reacción estudiada. En primer lugar, puede observarse que los carbones activos no mostraron actividad a pH inicial de 6 y 9, siendo la eliminación de fenol prácticamente igual a la que se obtuvo por adsorción (Tabla 3.12), sin detectarse intermedios de reacción. Sin embargo, en el estudio a $\text{pH}_0=3$ se obtuvieron diferencias importantes en cuanto a la actividad catalítica de estos tres carbones activos, como se aprecia en la Figura 3.16.

Se observa para el carbón CM que la conversión de COT en el experimento de oxidación fue ligeramente mayor que en el de adsorción. Puede que este carbón activo tenga cierta actividad catalítica en cuanto a la descomposición de peróxido de hidrógeno en radicales $\bullet\text{OH}$; no obstante, las curvas difieren entre sí en torno al 10% tras cuatro horas de reacción, lo cual no supone una oxidación efectiva. Además, las concentraciones de intermedios de reacción detectados fueron menores de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por lo que puede considerarse que este CA no puede aplicarse como catalizador efectivo en la reacción de oxidación de fenol en las condiciones estudiadas.

En el caso del carbón activo CC, las curvas de adsorción y oxidación de fenol son prácticamente coincidentes, indicando que la oxidación es despreciable, al menos en términos de mineralización. No se detectaron intermedios de reacción, lo que confirma que no tiene lugar la oxidación de fenol. Sin embargo, este carbón presenta una elevada velocidad de descomposición del agua oxigenada. Esto sugiere que el carbón activo CC provoca una rápida descomposición que, aunque diese lugar a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ como intermedios, éstos no son efectivos en la oxidación de fenol. Experimentos realizados con mayor concentración de H_2O_2 con este carbón mostraron la aparición de concentraciones de intermedios aromáticos en el medio, confirmando así la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, aunque la conversión de COT alcanzada fue insignificante, resultados que se mostrarán más adelante en la Tabla 3.14.

Finalmente, el carbón CN dio lugar a una significativa eliminación de COT en el experimento de oxidación de fenol, de forma que puede afirmarse que presenta ciertos centros activos que provocan la descomposición de peróxido de hidrógeno hacia la producción de radicales $\bullet\text{OH}$, eficientes en la oxidación del fenol presente en el medio. En este caso, se han detectado varios intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta durante el transcurso de la reacción. La evolución de las especies intermedias detectadas, junto con el fenol, se muestra en la Figura 3.17.

Catecol, hidroquinona y p-benzoquinona fueron los primeros productos intermedios como resultado de la hidroxilación del fenol. Estos intermedios continúan oxidándose hasta producir ácidos orgánicos de cadena corta antes de la oxidación final a CO_2 y H_2O , de acuerdo con las rutas propuestas en la bibliografía [70,71]. Los ácidos orgánicos detectados en concentraciones significativas fueron: oxálico, acético y fórmico. Estos compuestos se han

revelado bastante refractarios a este tipo de tratamientos en las condiciones estudiadas [76,71], siendo responsables de la concentración final de COT. Aunque la p-benzoquinona no sea un compuesto aromático se ha incluido junto con los productos dihidroxilados del fenol en el término “intermedios aromáticos” que será utilizado a lo largo de toda la memoria.

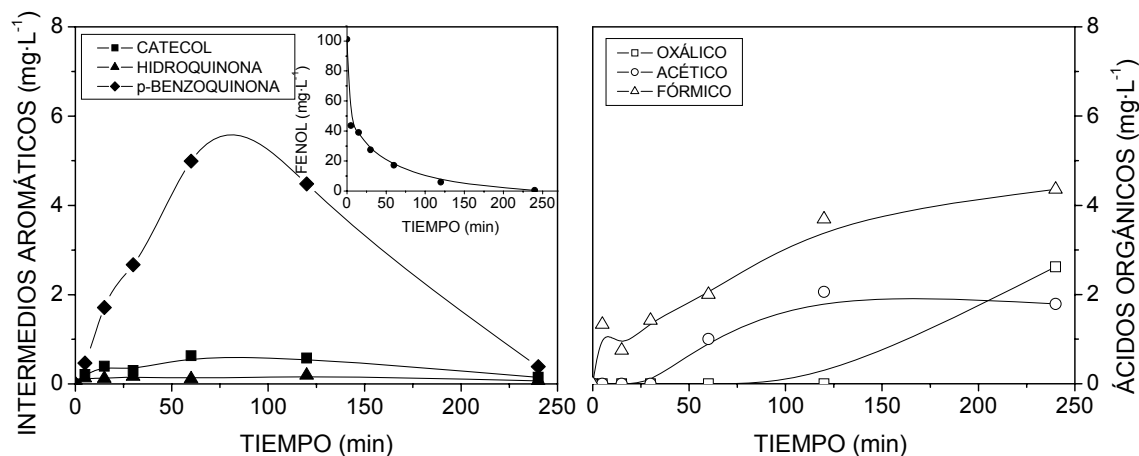


Figura 3.17. Evolución de fenol, intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta durante la CWPO de fenol con el carbón activo CN a $\text{pH}_0=3$

Cabe destacar, no obstante, que aunque con este carbón activo se obtuvo una elevada conversión de COT, alrededor del 90%, las bajas concentraciones de intermedios detectadas en el transcurso de la reacción, comparadas con las concentraciones que se observan en los catalizadores Fe/CA (Capítulo 4), indican que una parte importante de la eliminación del COT se está produciendo por adsorción, no sólo del fenol, sino también de sus intermedios de reacción.

Por otro lado, atendiendo a la descomposición del agua oxigenada durante la oxidación de fenol, los tres carbones catalizan esta reacción a todos los pH estudiados, alcanzándose conversiones muy elevadas al final del ensayo en todos los casos (Tabla 3.12). La evolución de la concentración de H_2O_2 durante la reacción de oxidación de fenol se muestra en la Figura 3.18. Asimismo, se han determinado las velocidades específicas de descomposición de H_2O_2 para todos los experimentos realizados a partir de la ecuación (3.12). Los resultados aparecen reflejados en la Tabla 3.13.

En primer lugar, con respecto a la variación del pH se observa una tendencia similar a la encontrada en los experimentos de descomposición directa de H_2O_2 , de forma que en medio básico se observan las mayores velocidades de descomposición para todos los carbones activos.

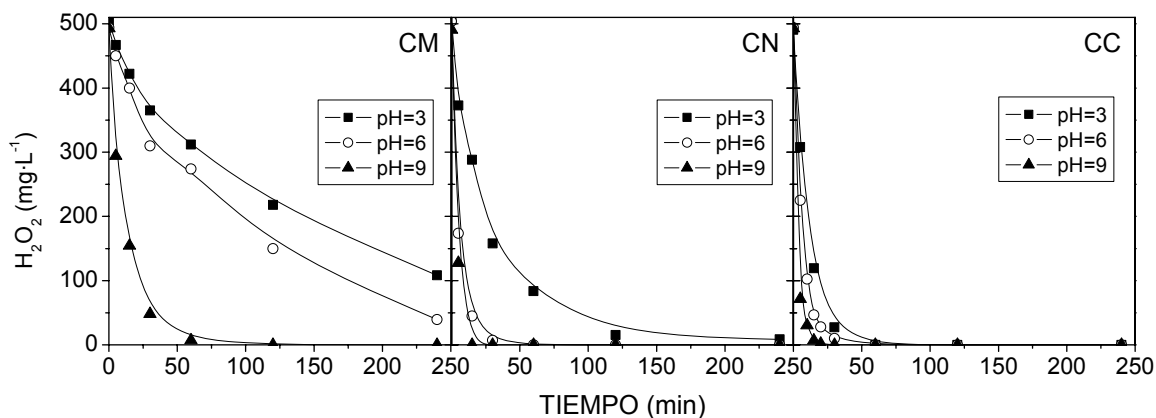


Figura 3.18. Evolución de la concentración de H_2O_2 con el tiempo en ensayos de oxidación de fenol

La comparación de los valores de las constantes cinéticas en presencia de fenol con las obtenidas para la descomposición directa de H_2O_2 lleva a la observación de que se ha producido un descenso de la velocidad de la reacción en presencia de fenol.

Tabla 3.13. Constantes cinéticas para la descomposición de H_2O_2 durante la oxidación de fenol y coeficientes de correlación

CARBÓN ACTIVO	pH_0	CWPO DE FENOL	
		k_d (min^{-1})	r^2
CM	3	0,006	0,993
	6	0,010	0,990
	9	0,076	0,990
CN	3	0,028	0,993
	6	0,139	0,991
	9	0,269	0,999
CC	3	0,096	0,999
	6	0,157	0,994
	9	0,271	0,991

Este efecto ha sido observado por otros autores y se atribuye a dos causas principales [62,63,64]. En primer lugar, la adsorción de fenol sobre la superficie del carbón activo puede estar bloqueando centros activos en la descomposición del agua oxigenada, lo que provocaría una disminución de la actividad del carbón en esta reacción. En segundo lugar, la presencia de un compuesto orgánico puede inhibir la reacción de descomposición de H_2O_2 debido a la tendencia del radical $\bullet\text{OH}$ a reaccionar con este tipo de compuestos, oxidándolos, reacción que competiría con las de estos radicales y otras especies como el H_2O_2 , radicales $\bullet\text{OOH}$, inhibiéndolas (reacciones (3.5-3.8)).

Dado que a los valores de pH de 6 y 9 no se ha observado actividad catalítica, la disminución de la constante de descomposición de H_2O_2 se deberá fundamentalmente al primer efecto en los tres carbones activos estudiados. Sin embargo, a pH inicial de 3, ambos efectos provocarán el descenso de la velocidad de reacción en los carbones CM y CN, que presentaron actividad catalítica en la oxidación de fenol con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 .

El hecho de no observar actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol con CN a valores de pH mayores de 3 puede estar relacionado con la pérdida de los $\bullet\text{OH}$ del medio según las reacciones (3.9-3.11) que tienen lugar en medio básico.

Dada la importancia de la descomposición del H_2O_2 en el proceso global de oxidación de fenol, se ha llevado a cabo un estudio con el fin de analizar la influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en la oxidación de fenol con los tres carbones activos a pH inicial de 3 y concentración de fenol de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Al utilizar el carbón activo CM, un aumento de la concentración inicial de H_2O_2 no supone una mejora en cuanto a la oxidación de fenol, sino que disminuye la eliminación de COT con respecto al ensayo realizado con la cantidad estequiométrica de oxidante. El hecho de existir en el medio una gran concentración de agua oxigenada provoca que los radicales hidroxilo puedan reaccionar con el H_2O_2 según las reacciones (3.5-3.8) compitiendo con la de oxidación del fenol, efecto conocido como “auto-scavenging”.

En el caso del carbón CN, se observa un efecto similar en cuanto a la eliminación de COT alcanzada al final del ensayo, que disminuye a medida que se incrementa la dosis de

peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.14. Resultados obtenidos en la adsorción y oxidación de fenol con los tres CA variando $[H_2O_2]_0$

CARBÓN ACTIVO	pH ₀	$[H_2O_2]_0$ (mg·L ⁻¹)	X _{COT ADS} (t=240 min) (%)	X _{COT CWPO} (t=240 min) (%)	X _{FENOL CWPO} (t=240 min) (%)	Intermedios Aromáticos* (mg·L ⁻¹)
CM	3	500		64,5	67,5	CT, HQ, pBQ < 1
		1000	52,0	60,9	62,5	CT, HQ, pBQ < 1
		2500		58,4	60,8	CT, HQ, pBQ < 1
CN	3	500		90,2	99,6	CT, HQ, < 1 pBQ = 4,9
		1000	56,4	87,9	99,1	CT, HQ, < 1 pBQ = 5,5
		2500		81,1	96,8	CT, HQ, < 1 pBQ = 5,3
CC	3	500		43,5	42,9	CT, HQ, pBQ = 0
		1000	45,0	49,1	51,3	CT, HQ, < 1 pBQ = 2,4
		2500		49,3	53,7	CT, HQ, < 1 pBQ = 3,1

*CT: catecol, HQ: Hidroquinona, pBQ: p-Benzoquinona (concentración máxima detectada durante la reacción)

Con el carbón activo CC, sin embargo, se observa que un aumento en la concentración inicial de H_2O_2 favorece la oxidación de una pequeña parte del fenol en disolución, apreciándose la aparición de p-benzoquinona como principal intermedio de reacción, lo que confirma la formación de radicales $\bullet OH$ con este carbón activo. El hecho de que con una mayor cantidad de agua oxigenada se observe cierta oxidación catalítica con este carbón estará relacionado con la elevada velocidad de descomposición que presenta, de forma que con una menor concentración de H_2O_2 no hubiera concentración suficiente en el tiempo como para oxidar el fenol.

En este punto, puede considerarse que los tres carbones activos estudiados dan lugar a la formación de radicales $\bullet OH$ como intermedios en la descomposición del H_2O_2 . Sin embargo, la oxidación efectiva de fenol es insignificante con los carbones CM y CC en comparación con la conversión de H_2O_2 alcanzada. Estas evidencias ponen de manifiesto que se está produciendo un consumo ineficaz del oxidante que puede deberse a dos motivos: (a) que una parte del H_2O_2

se descomponga por otra vía que no dé lugar a la formación de $\bullet\text{OH}$ como intermedios de reacción y/o (b) que los $\bullet\text{OH}$ formados sufran reacciones de recombinación, con el H_2O_2 u otras especies formadas o con la superficie del propio carbón. Así, cabe preguntarse qué diferencias posee el carbón activo CN para presentar mayor actividad catalítica en la oxidación de fenol con respecto a los otros dos, CM y CC. Para poder responder a esta cuestión se ha realizado un estudio con estos tres carbones activos modificados por distintos tratamientos, con el fin de profundizar en el papel que juegan sus propiedades en las reacciones de descomposición del H_2O_2 y la oxidación de fenol.

3.2. CARBONES ACTIVOS MODIFICADOS

Una de las ventajas generales que presentan los carbones activos es que tanto su química superficial como su estructura porosa pueden ser modificadas atendiendo a necesidades específicas [3]. En este sentido, los tres carbones activos se han sometido a diferentes tratamientos, con el fin de modificar su composición química superficial, pero manteniendo su estructura porosa en la medida de lo posible [23,34,65]. Los tratamientos realizados han sido elegidos en función de las distintas variables que se pretenden estudiar, siendo los siguientes:

- Dado que el carbón activo CN fue el único que presentó actividad catalítica significativa en la oxidación de fenol, fue sometido a tratamiento con HCl para eliminar o al menos disminuir su contenido en elementos metálicos (carbón CNH), que pueden ser más o menos responsables de la actividad observada.
- Teniendo en cuenta que los tres carbones activos originales presentaron un contenido y distribución de grupos oxigenados superficiales muy diferente, y que la naturaleza superficial de estos materiales juega un papel fundamental en las reacciones estudiadas, se sometieron junto con el carbón CNH, a tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 900°C para eliminar la mayor cantidad posible de grupos oxigenados superficiales (carbones CMN, CNN, CCN, CNHN). De esta forma se puede evaluar cómo afectan estos grupos al comportamiento de los CA en la descomposición de agua oxigenada, adsorción y oxidación de fenol.

- Por otro lado, el carbón CN también se trató con HNO_3 concentrado para aumentar su contenido en grupos oxigenados superficiales (carbón CNO). Este nuevo carbón activo CNO se trató en atmósfera de nitrógeno a 500°C para eliminar selectivamente los grupos oxigenados que se desorben hasta esta temperatura (carbón CNON).

Estos dos últimos CA se prepararon con el fin de obtener dos nuevos soportes catalíticos junto con CM, CN y CC, mientras que los otros carbones activos modificados se han preparado con el único fin de profundizar en el comportamiento de estos materiales en las reacciones objeto de estudio. Todos ellos se analizaron también mediante distintas técnicas de caracterización físico-química y se probaron en las reacciones de descomposición directa de H_2O_2 y oxidación de fenol, comparándolos siempre con sus respectivos carbones originales.

3.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Todos los carbones activos modificados han sido estudiados mediante las técnicas de caracterización que proporcionaron la información más relevante en los CA originales.

❖ Análisis químico y estructural

En principio, ninguno de los tratamientos térmicos realizados modifica el orden estructural de los carbones activos ya que el proceso de grafitización de éstos se da a altas temperaturas, por encima de 2500°C a presión atmosférica [7,77]. No obstante, para comprobar que el tratamiento en nitrógeno a 900°C no ha modificado la estructura de los materiales se han analizado los CA mediante difracción de rayos X, resultados que se muestran en la Figura 3.19 (a) en comparación con los correspondientes carbones originales.

Puede observarse que los difractogramas obtenidos para los carbones activos modificados son muy similares a sus correspondientes originales, confirmando que este tratamiento no modifica significativamente la estructura de los carbones activos. Por otro lado, los tratamientos realizados con ácido clorhídrico y ácido nítrico sobre el carbón CN tampoco han modificado significativamente su estructura original, como puede apreciarse en la Figura 3.19 (b).

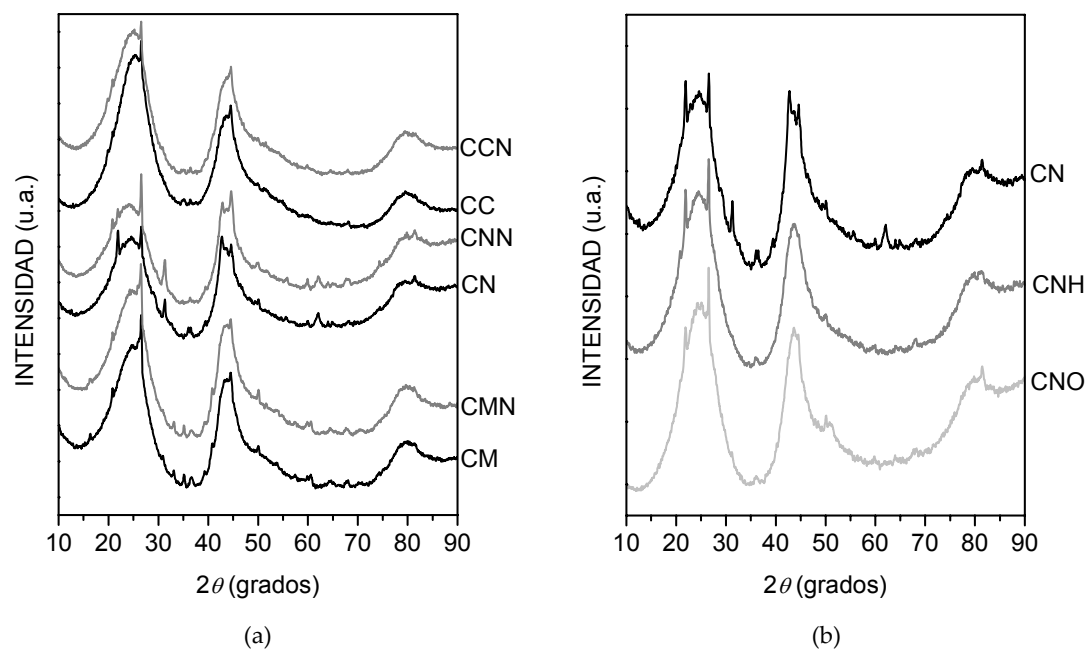


Figura 3.19. Difractogramas de Rayos X de los CA tratados en N_2 a $900^\circ C$ (a) y los CN modificados con HNO_3 y HCl (b) en comparación con los CA originales

Además se han realizado análisis termogravimétricos en atmósfera de aire de todos los carbones activos modificados, con el fin de determinar el contenido en cenizas que presentan, resultados que se muestran en la Tabla 3.15.

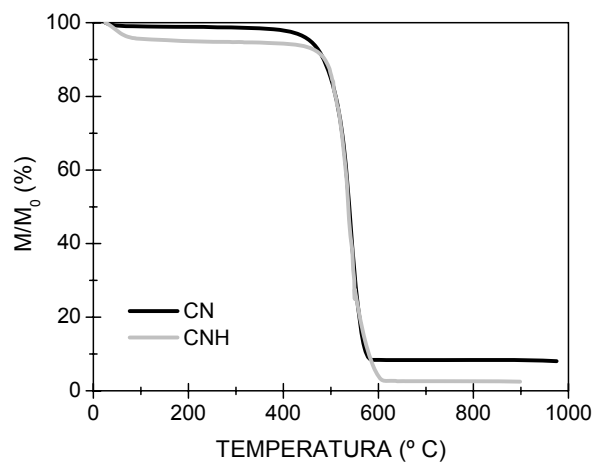


Figura 3.20. Análisis TG de los carbones CN y CNH

En la Figura 3.20 se muestra la evolución de la pérdida de peso producida durante el análisis TG-DTA del carbón CNH en comparación con el original CN. Se observa que la pérdida de peso inicial hasta 100° C es mayor en el carbón CNH que en el original CN, debido a la pérdida de humedad de CNH que solamente fue secado a 80° C. Sin embargo, el comportamiento de ambos carbones activos es similar en cuanto al proceso de combustión, hecho que indica que los elementos metálicos eliminados en CNH no tenían un efecto catalítico significativo en la combustión del carbón CN. De esta forma, puede afirmarse que los resultados obtenidos por TPO y TG-DTA analizados en el apartado anterior para el carbón CN no estarán influenciados por los elementos metálicos que poseía este carbón. Por último, el porcentaje de peso residual observado es mucho menor en CNH dada la eliminación de una parte importante de las impurezas inorgánicas que contenía el carbón original.

Tabla 3.15. Contenido en cenizas de los CA modificados en comparación con los CA originales

CA ORIGINAL	Cenizas (%)	CA MODIFICADO	Cenizas (%)
CM	4,73	CMN	5,54
CC	4,79	CCN	4,75
		CNN	7,92
		CNH	2,60
CN	8,35	CNHN	2,71
		CNO	2,04
		CNON	2,06

En cuanto al contenido en cenizas de los carbones modificados, los tratamientos con ácido realizados al carbón CN, tanto con clorhídrico como con nítrico, han disminuido el mismo de forma considerable. Un análisis semicuantitativo mediante ICP-OES de los elementos presentes en las muestras CNH y CNO indicó que poseían un contenido bastante similar de Al, Si y Na que el carbón original. Sin embargo, la proporción de Fe disminuyó del 0,2% al 0,07% y al 0,05%, en CNH y CNO, respectivamente. Esta reducción puede afectar considerablemente a la actividad catalítica de este material ya que este metal es activo en las reacciones catalíticas estudiadas.

❖ Propiedades texturales

Todos los CA modificados presentaron cualitativamente las mismas propiedades texturales que sus respectivos carbones originales, con isothermas tipo I características de materiales microporosos y bucles de histéresis, tipo H4, que determinan la existencia de cierto grado de mesoporosidad en los carbones provenientes de CM y CN. El estudio completo de la isoterma de N₂ y de la porosimetría de mercurio de cada material ha dado lugar a los valores que se muestran en la Tabla 3.16.

En todos los carbones modificados ha disminuido tanto el área superficial como los volúmenes de poro totales respecto a los originales. Aunque el volumen de microporos no se ha visto muy afectado por los distintos tratamientos, el volumen de meso y macroporos ha disminuido de forma considerable en todos los carbones modificados, excepto en el caso del carbón CC que es fundamentalmente microporoso. Además, fue el tratamiento con ácido nítrico el que provocó una mayor disminución en la superficie externa, probablemente como consecuencia de la posible ruptura de las paredes de algunos poros [23].

Tabla 3.16. Parámetros texturales de los CA modificados en comparación con los CA originales

CARBÓN ACTIVO	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	A _{MICRO} (m ² ·g ⁻¹)	A _{EXTERNA} (m ² ·g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MACRO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ ·g ⁻¹)
CM	1135	1023	112	0,448	0,192	0,135	0,775
CMN	1012	935	77	0,401	0,128	0,183	0,712
CC	962	954	8	0,399	0,014	0,028	0,441
CCN	888	882	6	0,365	0,012	0,026	0,403
CN	1065	903	162	0,396	0,297	0,240	0,933
CNN	934	841	93	0,362	0,171	0,177	0,710
CNH	994	882	112	0,388	0,204	0,203	0,795
CNHN	991	898	93	0,391	0,173	0,168	0,732
CNO	899	837	62	0,359	0,121	0,215	0,695
CNON	941	876	65	0,377	0,126	0,204	0,707

Sin embargo, atendiendo a los valores de superficie BET obtenidos y distribución de la porosidad, los pequeños cambios producidos parece que no serán determinantes en el comportamiento de estos materiales en las reacciones estudiadas, ya que, como se extrae del apartado anterior, son más sus propiedades estructurales y químicas superficiales las que juegan un papel fundamental.

❖ **Análisis superficial**

Para analizar la naturaleza química superficial de todos los carbones modificados se han realizado medidas del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ y ensayos de desorción a temperatura programada, que aportan información global acerca del contenido y naturaleza de los grupos oxigenados superficiales de estos materiales. En la Tabla 3.17 se presentan los resultados obtenidos. Las curvas TPD de todos los carbones se muestran en la Figura 3.21.

Tabla 3.17. Resultados de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ y cantidades de CO_2 y CO desorbidas por TPD para los carbones activos modificados en comparación con los originales

CARBÓN ACTIVO	$\text{pH}_{\text{slurry}}$	CO_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
CM	8,1	16	293
CMN	8,3	30	125
CC	6,2	280	1129
CCN	8,9	68	332
CN	10,4	330	782
CNN	11,0	43	229
CNH	5,0	145	714
CNHN	8,3	34	468
CNO	4,5	332	2532
CNON	6,5	61	1782

Analizando independientemente los cambios producidos por cada tratamiento, al eliminar los elementos metálicos del carbón CN con ácido clorhídrico (CNH) se observa que se ha producido también una disminución en la cantidad de grupos oxigenados superficiales, así como algunas diferencias en cuanto a su distribución. De este modo, de forma cualitativa, en la curva de CO_2 se aprecia que la banda principal se corresponde con grupos de tipo ácido carboxílico, aunque este carbón siga teniendo una importante contribución del resto de los grupos que desorben como CO_2 . Los grupos que dan lugar a CO también han sufrido modificaciones significativas, de forma que aparece una mayor contribución de grupos de tipo fenólico en la curva, que presenta un hombro a temperatura alrededor de 700°C . De esta forma, la presencia de una mayor proporción de grupos con carácter ácido ha hecho disminuir considerablemente el $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de este carbón a valores ácidos.

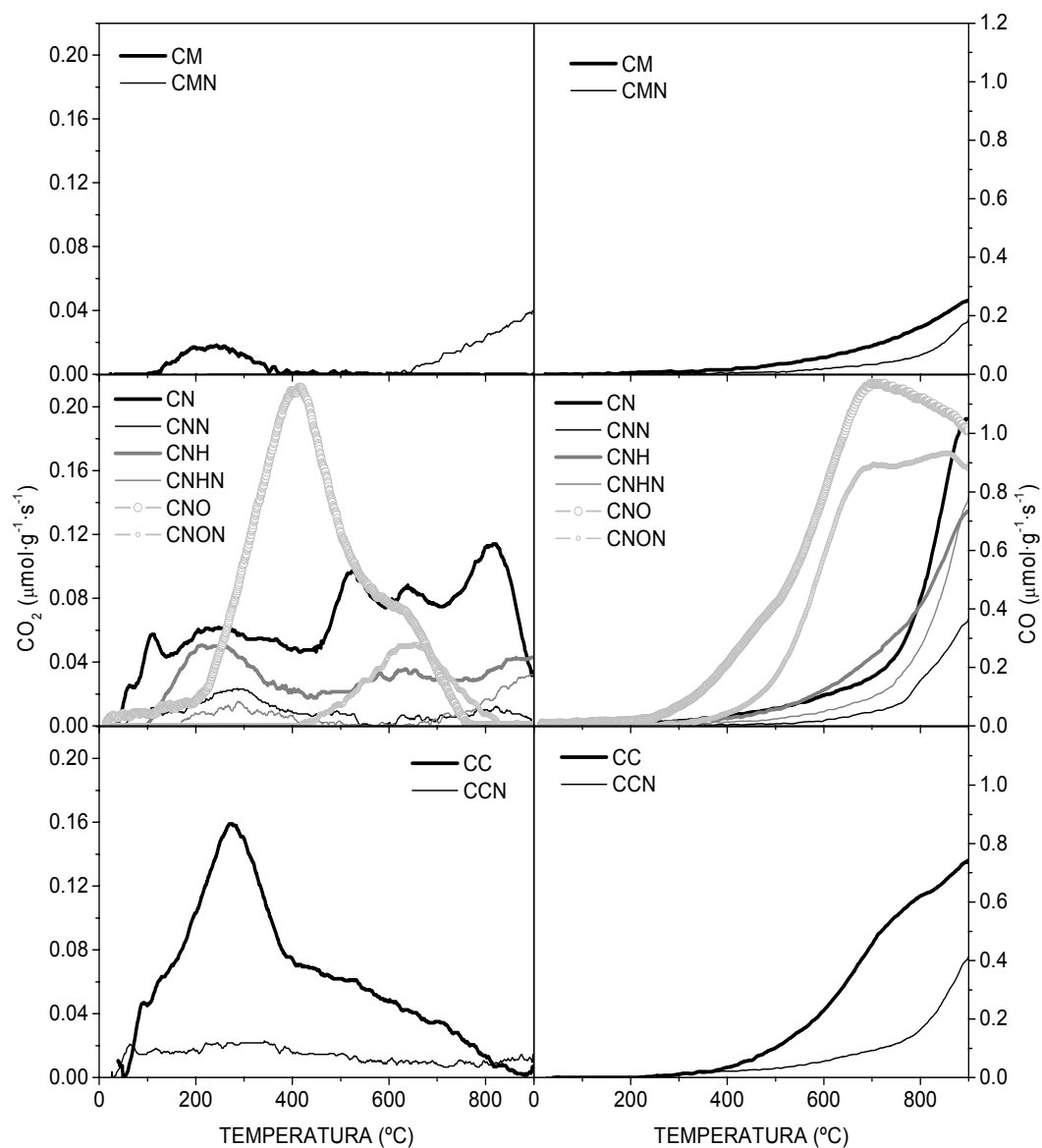


Figura 3.21. Comparación de las curvas TPD de todos los carbones activos

Por otro lado, el tratamiento con ácido nítrico supone un gran aumento de todos los grupos oxigenados superficiales en el carbón CNO, observándose mayores cantidades tanto de CO como de CO₂ desorbidas por TPD. En la curva de CO₂ aparece una contribución principal que estará relacionada con grupos de tipo ácido carboxílico, cuya asimetría en el pico, parece

que es debida a la presencia de grupos de tipo anhídrido y lactonas. En la curva de CO aparecen contribuciones a temperaturas relativamente bajas que corresponderán a anhídridos y la evolución se prolonga hasta temperaturas elevadas, indicando la presencia de grupos de tipo fenólico y carbonilos/cetonas, quinonas, etc. Cabe destacar en el carbón CNO la ausencia de CO₂ a altas temperaturas que se asigna a grupos de tipo pirona en el carbón original. Consecuentemente a la evolución de las curvas de CO y CO₂ obtenidas, el valor del pH_{slurry} de este carbón respecto al original CN ha sufrido un importante descenso.

Cuando este carbón, CNO, fue sometido a posterior tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 500° C (CNON), las cantidades de CO y CO₂ obtenidas por TPD disminuyen considerablemente, desapareciendo por completo la contribución de grupos tipo ácido carboxílico y disminuyendo los grupos anhídrido y lactona. El valor del pH_{slurry} observado para este carbón ha aumentado respecto al de CNO, a consecuencia de la pérdida de estos grupos de tipo ácido.

Por último, el tratamiento en nitrógeno a alta temperatura ha producido, en general en todos los CA modificados, un descenso muy importante en las cantidades de CO y CO₂ desorbidas por TPD. Sin embargo, en todos los casos se ha observado que siguen existiendo contribuciones de los grupos superficiales que se descomponen a alta temperatura. Puede, por tanto, que no se hayan eliminado del todo los grupos superficiales más estables con el tratamiento aplicado o que se hayan formado nuevos grupos, preferentemente básicos, como consecuencia del contacto del carbón tratado con el oxígeno del aire [28]. La eliminación de los grupos de tipo ácido ha dado lugar en todos los casos a un aumento del valor de pH_{slurry}.

En resumen, los tratamientos con ácido clorhídrico y ácido nítrico han eliminado una parte importante del contenido en metales del carbón activo CN. El tratamiento con nítrico, asimismo, ha oxidado la superficie del carbón generando una gran cantidad y variedad de grupos oxigenados. Ambos tratamientos confieren al material carácter ácido superficial. Por otro lado, los tratamientos en atmósfera de nitrógeno provocan la desorción de los grupos oxigenados superficiales, sobre todo grupos ácidos-neutros, favoreciendo el aumento del carácter básico superficial de los carbones tratados de esta manera. La estructura de los carbones no se ha visto significativamente modificada con ninguno de los tratamientos. En cuanto a la estructura porosa, ha sufrido ligeras variaciones que no deben suponer cambios significativos en el comportamiento de los carbones modificados en las reacciones estudiadas.

3.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para evaluar la actividad catalítica de los carbones activos modificados se han llevado a cabo ensayos de descomposición de peróxido de hidrógeno, adsorción de fenol y oxidación de fenol con H_2O_2 , en las mismas condiciones que con los originales. En la Tabla 3.18 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.18. Resultados de actividad catalítica de los carbones originales y modificados

CARBÓN ACTIVO	DESCOMPOSICIÓN DIRECTA H_2O_2		ADSORCIÓN FENOL	CWPO FENOL		
	k_d (min^{-1})	r^2		$X_{\text{COT}} (t=240 \text{ min})$ (%)	k_d (min^{-1})	r^2
CM	0,019	0,996	52,2	64,5	0,006	0,993
CMN	0,033	0,996	53,4	65,0	0,015	0,992
CC	0,175	0,997	44,9	43,9	0,096	0,999
CCN	0,281	0,999	57,4	56,0	0,117	0,992
CN	0,074	0,995	56,4	90,2	0,028	0,993
CNN	0,065	0,998	55,0	84,4	0,021	0,991
CNH	0,069	0,999	50,6	65,2	0,027	0,993
CNHN	0,111	0,996	60,6	74,4	0,037	0,996
CNO	0,031	0,998	46,7	57,8	0,016	0,991
CNON	0,081	0,997	52,7	59,0	0,036	0,998

❖ Descomposición directa de H_2O_2

Evalutando en primer lugar la velocidad de descomposición del H_2O_2 , se observa que en todos los casos, excepto con el carbón activo CN, el tratamiento en nitrógeno ha hecho aumentar la constante de velocidad, lo cual puede deberse a la eliminación de grupos oxigenados de tipo ácido fundamentalmente [60,63,65]. Teniendo en cuenta que son los centros básicos o reductores los que promueven principalmente esta reacción, la presencia de grupos de tipo ácido, con efecto aceptor de carga en una estructura aromática, podría disminuir la concentración de electrones libres disponibles para donar a la molécula de H_2O_2 [65]. Además, su eliminación por tratamiento térmico en N_2 generará nuevos centros reducidos [28], activos en la descomposición del agua oxigenada. Por el contrario, en el caso particular de los carbones CN y CNN, el tratamiento en nitrógeno ha provocado la disminución de la constante de descomposición de H_2O_2 . Una posible explicación es que al someter al carbón CN a tratamiento

térmico se hayan eliminado también grupos tipo pirona, que parecen ser activos para la reacción, y de este modo, el aumento producido en la constante por la eliminación de grupos ácidos se vea compensado con un descenso debido a la eliminación de los grupos tipo pirona, aunque el carbón CNN sigue manteniendo un marcado carácter básico. Este efecto no se ha observado para los pares CNH-CNHN y CNO-CNON, donde ha aumentado considerablemente la constante cinética tras el tratamiento térmico en nitrógeno.

Por otro lado, el tratamiento con ácido clorhídrico, ha dado lugar a una disminución de la constante de descomposición respecto al carbón original, probablemente debido por un lado, a la eliminación de los elementos metálicos y, por otro, a la modificación de la superficie del carbón activo, que ha pasado de tener un carácter marcadamente básico a presentar un $\text{pH}_{\text{slurry}}$ ácido. Esta modificación también quedó patente en las curvas TPD donde se observó un menor contenido en grupos oxigenados superficiales en el carbón CNH y además, una distribución diferente con una mayor contribución de grupos de tipo ácido, con respecto al carbón original.

Por último, el tratamiento oxidante con ácido nítrico ha dado lugar a la mayor disminución de la constante cinética de descomposición de H_2O_2 , como se observa en el carbón CNO, que presentó las mayores concentraciones de grupos oxigenados superficiales de tipo ácido, lo que demuestra el efecto inhibitor de este tipo de grupos en esta reacción.

Considerando, por tanto, los centros reducidos y/o grupos básicos del carbón como los responsables de la descomposición del H_2O_2 , al comparar las constantes de los tres carbones eliminando el efecto de los metales activos y los grupos oxigenados ácidos (CMN, CNHN y CCN), se observan velocidades de descomposición muy diferentes. Estas diferencias deben estar relacionadas con la cantidad de centros activos disponibles para la reacción, lo que, a su vez, lo está con el grado de ordenación estructural que presentan los carbones.

De esta forma, en la Figura 3.22 se ha representado el valor de la constante cinética de descomposición frente a la relación $I_{\text{D1}}/I_{\text{D1}}+I_{\text{G}}+I_{\text{D2}}$ obtenida por Raman (a), frente al porcentaje de carbono turbostrático más reactivo obtenido por TPO como el que se quema por debajo de 500°C (b) y frente a la proporción de carbono alifático obtenida por XPS. Se observa una clara tendencia que revela un aumento de la velocidad de descomposición del H_2O_2 con el desorden estructural.

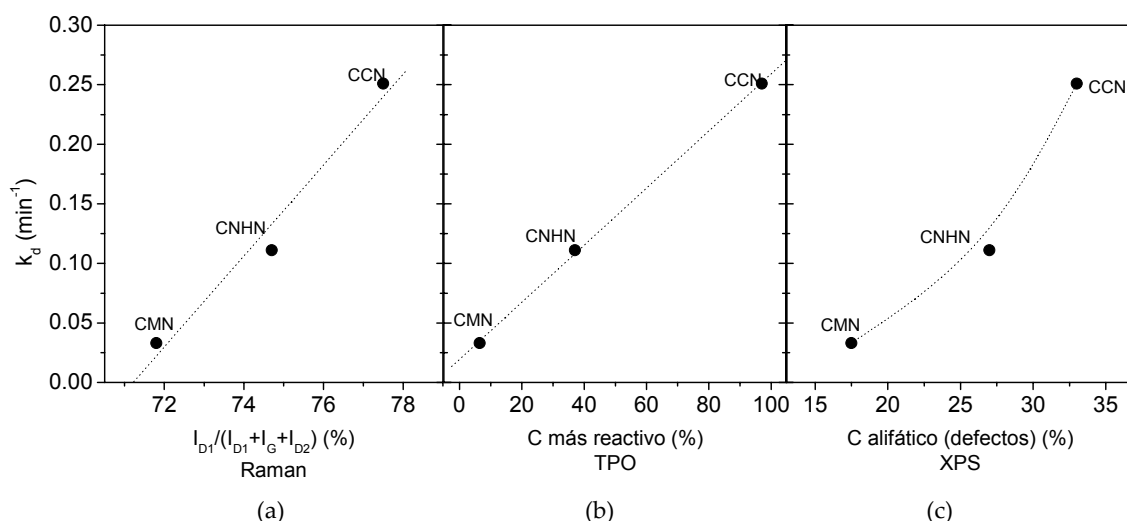


Figura 3.22. Representación de la constante de descomposición de H_2O_2 frente a: (a) la relación $I_{D1}/(I_{D1}+I_G+I_{D2})$ obtenida por Raman, (b) proporción de carbono más reactivo calculada por TPO y (c) porcentaje de carbono alifático (defectos) obtenido por XPS

La disminución producida en la constante cinética por efecto del contenido y tipo de grupos oxigenados, para los carbones libres de elementos metálicos activos, queda patente en la Figura 3.23, donde se ha representado la disminución de la constante frente a la disminución del valor de pH_{slurry} (a) y frente al incremento en grupos oxigenados ácidos que desorben como CO_2 por TPD (b), con respecto al par que se indica en cada caso.

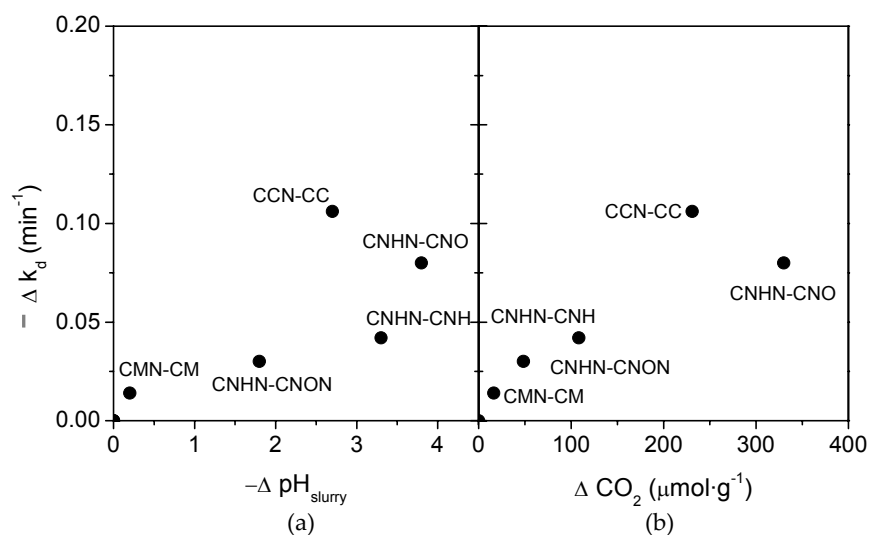


Figura 3.23. Disminución de la constante de descomposición de H_2O_2 frente a la disminución del pH_{slurry} (a) y al incremento en grupos oxigenados ácidos referidos al CO_2 por TPD (b)

La disminución de la constante cinética de descomposición de H_2O_2 fue calculada en todos los carbones con respecto al carbón activo correspondiente sin grupos oxigenados y sin elementos metálicos, tal como muestran los pares representados en la figura, del mismo modo que la disminución producida en el valor de pH_{slurry} . El incremento en grupos oxigenados de tipo ácido se ha obtenido a partir de los datos de desorción de CO_2 en el intervalo de temperaturas correspondiente a ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas, teniendo en cuenta que la fortaleza ácida de estos grupos es mayor que la de los grupos de tipo fenólico (que desorben como CO). En general se observa que la disminución producida en la velocidad de descomposición de agua oxigenada es mayor a medida que se incrementan los grupos oxigenados de tipo ácido, de acuerdo con la disminución del valor de pH_{slurry} observada. Sin embargo, para el carbón activo CC se obtiene la mayor disminución de la constante cinética, a pesar de que presenta un incremento de CO_2 intermedio.

De esta forma, es posible que en función del tipo de carbón, el mayor o menor grado de oxidación superficial afecte de forma diferente a la descomposición de H_2O_2 . Para analizar este efecto con más detalle se han utilizado datos experimentales obtenidos en un trabajo previo [78]. En este trabajo, el carbón original CM se trató térmicamente con aire a 200° y 300° C, dando lugar a los carbones CM200 y CM300, respectivamente. Por otro lado, el carbón original CM también se sometió a tratamiento con ácido nítrico 2,4 N a temperatura ambiente y, posteriormente, dos porciones de este carbón fueron calcinadas a 200° y 300° C, dando lugar a los carbones CMO200 y CMO300, respectivamente. Un resumen de los tratamientos realizados junto con la nomenclatura empleada en el citado trabajo se muestra en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19. Tratamientos realizados al carbón activo CM y nomenclatura utilizada

NOMENCLATURA ORIGINAL	NOMENCLATURA UTILIZADA	TRATAMIENTO ÁCIDO	TRATAMIENTO TÉRMICO
AC	CM	---	---
AC200	CM200	---	200° C, 4h, Aire
AC300	CM300	---	300° C, 4h, Aire
ACN200	CMO200	25° C, HNO_3 (2,4 N)	Secado / 200° C, 4h, Aire
ACN300	CMO300	25° C, HNO_3 (2,4 N)	Secado / 300° C, 4h, Aire

Datos reproducidos de la referencia [78]

Estos carbones activos modificados se analizaron por TPD y se estudió la reacción de descomposición del H_2O_2 en las mismas condiciones que las empleadas en esta Tesis Doctoral [78]. A partir de los resultados que se obtuvieron se han calculado los datos del incremento de la constante de descomposición y de CO_2 para cada carbón, resultados que se muestran en la Tabla 3.20 y en la Figura 3.24.

En último lugar y únicamente para completar este estudio, el carbón activo CC fue oxidado con ácido nítrico, como se detalla en el Capítulo 2 de esta memoria, y posteriormente, dos porciones de este carbón se sometieron a tratamiento térmico en atmósfera de aire a dos temperaturas diferentes, 200° y 300° C, dando lugar a los carbones CCO200 y CCO300, respectivamente. Se realizaron ensayos TPD y se analizó la descomposición de H_2O_2 con estos dos carbones oxidados. Los resultados se muestran en la Tabla 3.20 y en la Figura 3.24, junto a los obtenidos para la serie de carbones CN.

Tabla 3.20. Variación en los valores de $\text{pH}_{\text{slurry}}$, CO_2 y k_d en los carbones activos tratados

CARBÓN ACTIVO	CARBÓN ACTIVO REFERENCIA	$-\Delta\text{pH}_{\text{slurry}}$	ΔCO_2 (ácidos) ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$-\Delta k_d$ (min^{-1})
CM		0,2	16	0,014
*CM200		---	100	0,025
*CM300	CMN	---	59	0,021
*CMO200		---	332	0,033
*CMO300		---	249	0,032
CNH		3,3	108	0,042
CNO	CNHN	3,8	330	0,080
CNON		1,8	48	0,030
CC		2,7	231	0,106
CCO200	CCN	---	793	0,226
CCO300		---	505	0,228

*Datos reproducidos de la referencia [78]

En general, para un mismo carbón se observa en la Figura 3.24, que la constante cinética de descomposición de H_2O_2 disminuye a medida que aumenta el contenido en grupos oxigenados ácidos, mostrando una tendencia asintótica a valores elevados del incremento de CO_2 . Este valor máximo de la disminución de k_d depende del tipo de carbón, de forma que el más activo en la reacción, CC, fue el que presentó la mayor disminución de k_d al ser oxidado.

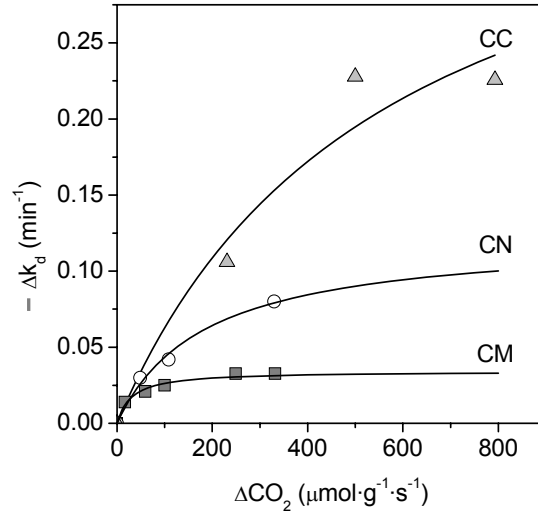


Figura 3.24. Disminución de la constante de descomposición de H_2O_2 en función del incremento en grupos oxigenados ácidos referidos al CO_2 por TPD (símbolos: datos experimentales; líneas: ajuste)

Por tanto, la estructura de los carbones activos (sin metales activos) determina la mayor o menor actividad de los mismos en la descomposición del agua oxigenada mientras que, para carbones con la misma estructura, la presencia y el tipo de grupos oxigenados juegan un papel fundamental, inhibiéndola los ácidos y favoreciéndola o, al menos, no inhibiéndola los grupos superficiales básicos o neutros.

A partir de estos resultados y de forma aproximada, podría considerarse la existencia de dos tipos de centros activos para la descomposición del H_2O_2 : unos más reactivos relacionados con los bordes de plano y defectos estructurales, que podrían estar representados por la fracción de carbono más reactivo obtenida por TPO (x_1) y otros relacionados con los electrones deslocalizados en las estructuras aromáticas del carbón, representados por la fracción de carbono menos reactivo obtenida por TPO (x_2).

Según esta hipótesis, la componente de la constante de descomposición de H_2O_2 debida únicamente a la estructura de los carbones activos, k_{est} , vendría dada por la ecuación (3.14):

$$k_{est} = \theta_1 \cdot x_1 + \theta_2 \cdot x_2 \quad (3.14)$$

Considerando que $x_2 = 1 - x_1$ se obtiene la ecuación lineal (3.15):

$$k_{est} = (\theta_1 - \theta_2) \cdot x_1 + \theta_2 \quad (3.15)$$

La representación de los datos experimentales de k_{est} frente a x_1 se muestra en la Figura 3.22 (b) para los carbones CMN, CNHN y CCN (sin los efectos de los grupos oxigenados ni elementos metálicos). El ajuste lineal por mínimos cuadrados conduce a la ecuación (3.16):

$$k_{est} = 0,240 \cdot x_1 + 0,019 \quad (\text{min}^{-1}) \quad r^2 = 0,999 \quad (3.16)$$

A partir de la pendiente y ordenada en el origen de la ecuación (3.16), los valores calculados para las constantes θ_1 y θ_2 resultaron:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 0,259 \quad (\text{min}^{-1}) \\ \theta_2 &= 0,019 \quad (\text{min}^{-1}) \end{aligned}$$

De estos valores puede deducirse, de nuevo, que los centros activos del carbón relacionados con los bordes de plano o defectos estructurales son mucho más reactivos que los asociados al carbono más ordenado ($\theta_1 \gg \theta_2$). De esta forma, la ecuación (3.14) queda:

$$k_{est} = 0,259 \cdot x_1 + 0,019 \cdot x_2 \quad (\text{min}^{-1}) \quad (3.17)$$

Por otro lado, se ha observado que la presencia de grupos oxigenados de tipo ácido inhibe la descomposición de H_2O_2 . Dado que los grupos ácidos desorben principalmente como CO_2 en los ensayos de TPD, cabe plantear una pérdida de centros activos para la reacción de descomposición de H_2O_2 que daría lugar a una disminución de la constante cinética calculada. Dicha disminución podría relacionarse con el incremento de CO_2 observado por TPD, según una ecuación de tipo hiperbólico como:

$$-\Delta k_d = k_{est} - k_{obs} = \frac{\Delta \text{CO}_2}{a \cdot \Delta \text{CO}_2 + b} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (3.18)$$

donde k_{obs} representa la constante de descomposición de un carbón activo y k_{est} sería la

constante de dicho carbón al que se han eliminado los grupos oxigenados superficiales, relativa a la estructura de dicho carbón únicamente.

El ajuste de los datos experimentales a una curva de este tipo (Figura 3.24), dio lugar a los resultados que se muestran en la Tabla 3.21 para los tres carbones activos analizados.

Tabla 3.21. Resultados del ajuste de la ecuación (3.18) para los tres carbones activos

CARBÓN ACTIVO	a (min)	b ($\mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{min} \cdot \text{g}^{-1}$)	r ²
SERIE CM	29,2	891	0,98
SERIE CN	8,12	1486	0,99
SERIE CC	2,43	1354	0,95

Así, la constante cinética de la descomposición de agua oxigenada por los carbones activos estudiados, considerando la influencia de la estructura y la cantidad de grupos oxigenados superficiales de tipo ácido, puede expresarse como:

$$k_{obs}(CA_i) = 0,259 \cdot x_{1i} + 0,019 \cdot x_{2i} - \frac{\Delta CO_2}{a_i \cdot \Delta CO_2 + b_i} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (3.19)$$

donde el subíndice i hace referencia al carbón activo correspondiente.

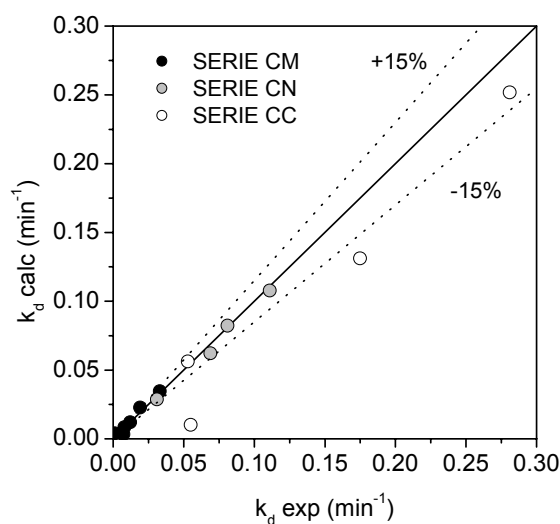


Figura 3.25. Comparación entre las constantes cinéticas calculadas y los valores experimentales

Finalmente, en la Figura 3.25 se han representado los valores de las constantes cinéticas así obtenidas frente a los valores experimentales. Puede observarse que la ecuación presenta un error muy bajo en la determinación de las constantes cinéticas de descomposición de H_2O_2 para los carbones activos CM y CN, presentando una mayor desviación los resultados obtenidos con el carbón CC.

❖ Adsorción de fenol

La capacidad de adsorción de fenol también ha experimentado variaciones con el tratamiento realizado a cada carbón activo, como quedó reflejado en la Tabla 3.18. En general, se ha observado un aumento de la cantidad de fenol adsorbido tras los tratamientos térmicos en nitrógeno, que eliminan grupos oxigenados de tipo ácido, con un efecto muy acusado en los carbones con $\text{pH}_{\text{slurry}}$ ácido (pares CC-CCN, CNH-CNHN y CNO-CNON). Por el contrario, los tratamientos con ácido, tanto nítrico como clorhídrico, disminuyeron la capacidad de adsorción de los carbones correspondientes CNO y CNH, con respecto al carbón activo original CN, debido fundamentalmente a su mayor acidez, efecto más acusado en el carbón oxidado con nítrico, en el que se generó una gran cantidad de grupos oxigenados de tipo ácido. De esta forma, aunque se hayan producido variaciones en la estructura porosa de los carbones activos, dados los valores tan elevados de área superficial y volúmenes de poro que presentan, son las propiedades superficiales las que juegan un papel clave en la capacidad de adsorción de fenol.

❖ Oxidación catalítica de fenol

A partir de los resultados presentados en la Tabla 3.18, puede deducirse que la actividad catalítica del carbón activo CM en la oxidación de fenol, no se ha modificado al someterlo a tratamiento térmico en N_2 . Lo mismo sucede con el carbón activo CC, que aunque se incrementen de forma considerable tanto la velocidad de descomposición de agua oxigenada como la capacidad de adsorción, las diferencias obtenidas en cuanto a la reducción de COT por adsorción y oxidación son insignificantes.

Los resultados del carbón CN muestran que la actividad en la oxidación de fenol disminuye ligeramente al someterlo a tratamiento térmico con nitrógeno. Esto indica que algunos de los grupos oxigenados eliminados, como las pironas, podrían ser responsables de cierta actividad en la formación de $\cdot\text{OH}$ disponibles para oxidar al fenol. Sin embargo, el

descenso de la actividad en el carbón CNH es mucho más acusado, revelando que el hierro del carbón original debe influir de forma importante en la actividad inicial, aunque sus proporciones estén muy por debajo de las comúnmente utilizadas en los procesos tipo Fenton [71]. Este efecto parece ser más importante que el de la eliminación de determinados grupos oxigenados, ya que el tratamiento térmico (CNHN) no provoca un aumento significativo de la actividad. En esta línea, los carbones CNO y CNON, en los que se ha eliminado también una proporción importante de las cenizas, y que presentaron mayor contenido en oxígeno superficial que el carbón activo original con $\text{pH}_{\text{slurry}}$ ácidos, mostraron la menor actividad catalítica de toda la serie CN.

Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que los carbones activos pueden promover la descomposición del H_2O_2 vía formación de radicales $\cdot\text{OH}$, ya que todos los carbones ensayados han mostrado capacidad para oxidar el fenol en determinadas condiciones. Sin embargo, en general la extensión de la oxidación de fenol resultó muy pequeña comparada con la descomposición de H_2O_2 . Esto indica un consumo ineficiente del oxidante, que puede deberse a reacciones secundarias entre los radicales y el agua oxigenada en el medio de reacción y/o a que los radicales $\cdot\text{OH}$ formados no consigan abandonar la superficie del carbón activo para atacar a los compuestos orgánicos en disolución, o a la existencia de otra vía de descomposición de H_2O_2 a agua y oxígeno sin pasar por la formación de radicales $\cdot\text{OH}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Gutiérrez-Ríos, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- [2] J. M. D. Tascón, *Opt. Pura Apl.* 40 (2007) 149.
- [3] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- [4] W. Jiang, T. Tran, X. Song, K. Kinoshita, *J. Power Sources* 85 (2000) 261.
- [5] D. González, O. Altin, S. Eser, A. B. García, *Mat. Chem. Phys.* 101 (2007) 137.
- [6] A. Nieto-Márquez, J. L. Valverde, M. A. Keane, *Appl. Catal. A Gen.* 332 (2007) 237.
- [7] J. Zhao, L. Yang, F. Li, R. Yu, C. Jin, *Carbon* 47 (2009) 744.
- [8] A. D. Lueking, H. R. Gutiérrez, P. Jain, D. T. Van Essandelft, C. E. Burgess-Clifford, *Carbon* 45 (2007) 2297.
- [9] F. Tuninstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys* 53 (1970) 1126.
- [10] C. Bény-Bassez, J. N. Rouzaud, *Scanning Electron Microsc.* (1985) 119.
- [11] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Carbon* 32 (1994) 1523.
- [12] O. Beyssac, J. N. Rouzaud, B. Goffé, F. Brunet, C. Chopin, *Contrib. Mineral. Petrol* 143 (2002) 19.
- [13] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon* 22 (1984) 375.
- [14] B. Wopenka, J. D. Pasteris, *Am. Mineral* 78 (1993) 533.
- [15] L. Radovic, P. Walker, R. Jenkins, *Fuel* 62 (1983) 849.
- [16] H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma, A. Tomita, *Energy Fuels* 18 (2004) 1309.
- [17] A. Arenillas, S. Cuervo, A. Domínguez, J. A. Menéndez, F. Rubiera, J. B. Parra, C. Marino, J. J. Pis, *Thermochim. Acta* 423 (2004) 99.
- [18] R. C. Bansal, J. B. Donet, F. Stoeckli, *Active carbon*, Marcel Dekker, INC (1988).
- [19] M. Perea-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* 215 (2003) 305.
- [20] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Kaul, L. Moscou, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [21] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed. Academic Press, London (1982).
- [22] R. C. Bansal, M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis, CRC (2005).
- [23] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* 37(1999) 1379.
- [24] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Martín, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 11 (1995) 4386.
- [25] H. P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759.
- [26] R. D. Vidic, M. T. Suidan, R. C. Brenner, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2079.

- [27] R. D. Vidic, C. H. Tessmer, L. J. Uranowski, *Carbon* 35 (1997) 1349.
- [28] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán, *Langmuir* 19 (2003) 3505.
- [29] M. Pakula, A. Swiatkowski, M. Walczyk, S. Biniak, *Colloids Surf., A* 260 (2005) 145.
- [30] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. J. Rodríguez, *Carbon* 31 (1993) 87.
- [31] M. Pakula, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Langmuir* 14 (1998) 3082.
- [32] V. Gómez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Pérez-Florindo, C. Durán-Valle, C. Valenzuela-Calahorra, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 36 (1996) 71.
- [33] V. Gómez-Serrano, P. M. Álvarez, J. Jaramillo, F. J. Beltrán, *Carbon* 40 (2002) 513.
- [34] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 36 (1998) 145.
- [35] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 38 (2000) 1995.
- [36] E. Fuente, J. A. Menéndez, M. A. Díez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6350.
- [37] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán, *Langmuir* 19 (2003) 3505.
- [38] J. M. Campos en *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos, C. Goberna (eds.), CSIC, Madrid (2003), cap. 12.
- [39] S. R. Kelemen, H. Freund, *Energy Fuels* 2 (1998) 111.
- [40] S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. He, *Carbon* 33 (1995) 587.
- [41] H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon* 42 (2004) 1713.
- [42] E. Desimoni, G. I. Casella, A. Morone, A. M. Salvi, *Surf. Int. Anal.* 15 (1990) 627.
- [43] K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, D. Meier, Y. Imamura, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 122.
- [44] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliagune, *Carbon* 32 (1994) 1399.
- [45] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Int. Anal.* 3 (1981) 211.
- [46] G. S. Szymansky, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatokowski, *Carbon* 40 (2002) 2627.
- [47] U. Zielke, D. J. Huttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* 34 (1996) 983.
- [48] S. S. Barton, M. I. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. MacDonald, *Langmuir* 13 (1997) 1332.
- [49] M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 44 (2006) 2642.
- [50] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, N. Tancredi, J. Piriz, G. Vivo, J. J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6042.
- [51] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51.
- [52] S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* 33 (2005) 207.
- [53] K. Fajerwerg, J. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 103.

- [54] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B. Environ.* 10 (1998) 229.
- [55] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, *Water Res.* 35 (2001) 2291.
- [56] F. Martínez, M. I. Pariente, J. A. Melero, J. A. Botas, E. Gómez, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 75.
- [57] J. G. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 120.
- [58] F. Martínez, J. A. Melero, J. A. Botas, M. I. Pariente, R. Molina, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4396.
- [59] A. Santos, P. Yustos, B. Durbán, F. García-Ochoa, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2828.
- [60] L. B. Khalil, B. S. Girgis, T. A. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1132.
- [61] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *Chemosphere* 51 (2003) 935.
- [62] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *J. Environ. Sci. Health* 38 (2003) 1233.
- [63] L. Oliveira, C. Silva, M. Yoshida, R. Lago, *Carbon* 42 (2004) 2279.
- [64] A. Georgi, F. D. Kopinke, *Appl. Catal. B. Environ.* 58 (2005) 9.
- [65] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Órfao, *J. Haz. Mat.* 162 (2009) 736.
- [66] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [67] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.
- [68] F. J. Rivas, S. T. Kolaczowski, F. J. Beltrán, D. B. McLurg, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 2575.
- [69] A. B. Thomsen, *Water Res.* 32 (1998) 136.
- [70] R. Alnaizy, A. Akgerman, *Adv. Environ. Res.* 4 (2000) 233.
- [71] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9295.
- [72] M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, *Microchem. J.* 70 (2001) 123.
- [73] C. H. Tessmer, R. D. Vidic, L. J. Uranowski, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1872.
- [74] C. C. Leng, N. G. Pinto, *Carbon* 35 (1997) 1375.
- [75] G. Ancla, N. Abuzaid, S. Farooq, *Water Environ. Res.* 66 (1994) 842.
- [76] J. A. Zazo, *Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).
- [77] Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura, S. Yamada, *Carbon* 12 (1974) 249.
- [78] A. F. Fraile, A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Zazo, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, Libro de Actas, Bilbao* (2007), 75.

CAPÍTULO 4

CATALIZADORES DE Fe/CA

Una vez analizado el comportamiento de los distintos soportes de carbón activo en la reacción de oxidación de fenol, en este capítulo se ha estudiado el comportamiento de distintos catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo, introduciendo este metal como fase activa para la descomposición del peróxido de hidrógeno vía radicales hidroxilo, análogamente al clásico proceso Fenton. En este capítulo se describen los resultados obtenidos de los estudios de caracterización y de actividad catalítica, todo ello enfocado a obtener la información necesaria para poder interpretar su comportamiento en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno. El objetivo final ha consistido en diseñar y seleccionar el sistema catalítico que presente las mejores propiedades en la reacción estudiada.

4.1. ANTECEDENTES

En el capítulo anterior se ha estudiado el comportamiento de los soportes de carbón activo en la reacción de oxidación de fenol, estudio en el que se encontró un solo carbón con actividad catalítica significativa. Sin embargo, al mismo tiempo que la actividad observada, se comprobó un alto consumo de peróxido de hidrógeno de forma ineficaz con todos los carbones activos. En este sentido, la mayoría de los estudios realizados en el campo de la oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) emplean como catalizador una fase activa metálica dispersa en un sólido poroso, que favorezca la adsorción de los reactivos para generar sobre su superficie los productos de reacción. Entre las fases activas comúnmente utilizadas se encuentran distintos metales de transición como hierro o cobre, siendo siempre el hierro el más efectivo en la oxidación de compuestos fenólicos [1,2,3,4,5]. Entre las matrices sólidas o soportes empleados se encuentran los tamices moleculares [6], zeolitas [2,7,8], materiales mesoporosos [9], arcillas pilareadas [3,10], alúmina [1], sílice [11] y materiales carbonosos [12,13,14,15,16], entre otros.

La presente Tesis Doctoral se centra en estudiar la posibilidad de emplear el carbón activo como soporte catalítico para la fase activa de hierro. De esta forma, se prevé que el hierro favorecerá la descomposición del H_2O_2 vía la formación de radicales hidroxilo capaces de oxidar el fenol presente en el medio. Por otro lado, el carbón activo se seleccionó como soporte catalítico porque reúne excelentes características entre las que destacan: su resistencia en medios ácidos y básicos; un extraordinario desarrollo de la porosidad y elevada superficie específica que permitirán una alta dispersión de la fase activa; su naturaleza química superficial versátil, que ofrece la posibilidad de modificar sus propiedades en función de las necesidades específicas y; por último, una enorme capacidad de adsorción que favorecerá la concentración de los contaminantes en su superficie [17]. Todo ello hace que el carbón activo represente una de las alternativas más interesantes en la preparación y diseño de catalizadores para el control de la contaminación de aguas residuales.

Así, este capítulo se ha centrado en el estudio de distintos catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/CA) y su comportamiento en la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno. La modificación de distintas variables durante la preparación de los catalizadores ha dado lugar a los siguientes apartados en los que se ha dividido el capítulo:

- **Influencia del tipo de soporte de CA y precursor de hierro:** se han preparado dos series de catalizadores sobre los tres soportes de carbón activo comerciales: CM, CN y CC, mediante el método de impregnación incipiente. Los precursores utilizados fueron nitrato de hierro y pentacarbonilo de hierro, con el fin de evaluar el efecto tanto de las distintas propiedades del carbón activo como del precursor utilizado. A partir de este estudio se seleccionarán el soporte y el precursor más adecuados para la preparación de este tipo de catalizadores Fe/CA.
- **Modificación del soporte de carbón activo:** una vez seleccionados la sal precursora de hierro y el soporte de carbón activo comercial que han dado lugar a los mejores resultados, se ha llevado a cabo un estudio de la modificación del soporte mediante distintos tratamientos oxidantes con el objetivo de optimizar el catalizador.
- **Efecto del contenido en hierro y temperatura de calcinación:** con el soporte de CA seleccionado del estudio anterior, se ha estudiado el efecto de la variación del porcentaje de fase activa introducida y de la temperatura de calcinación de los catalizadores.
- **Modificación del método de impregnación:** para finalizar, se ha analizado la influencia que ejerce la impregnación incipiente sucesiva, en las mejores condiciones de preparación seleccionadas en los apartados anteriores.

4.2. INFLUENCIA DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO

En este apartado se estudia la influencia que ejercen tanto el soporte de carbón activo como el precursor de hierro en la preparación y comportamiento de los catalizadores Fe/CA en la reacción de oxidación de fenol con H_2O_2 . Para ello se han preparado catalizadores por impregnación incipiente con disolución acuosa de nitrato de hierro (III) (Fe/CA-1) y con disolución orgánica de pentacarbonilo de hierro (0) (Fe/CA-2). En la Tabla 4.1 se resumen las condiciones de preparación que han sido detalladas en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

Tabla 4.1. Estudio comparativo para la selección del soporte y precursor de hierro. Método y condiciones de preparación (reproducido parcialmente del Capítulo 2)

CATALIZADOR	%Fe _{NOMINAL}	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
Fe/CM-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CC-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CM-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire
Fe/CC-2	4	Imp. Incip.	Fe(CO) ₅	200° C, 4h, Aire

4.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

El estudio de las distintas propiedades de los catalizadores Fe/CA se ha llevado a cabo mediante el análisis de diferentes técnicas de caracterización físico-química, que aportan información sobre sus características químicas, estructurales, texturales y superficiales. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.2.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición elemental de los catalizadores Fe/CA se muestra en la Tabla 4.2. La determinación de las cenizas se realizó a partir de los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico análogamente al caso de los soportes de CA. El contenido en hierro de todos los catalizadores se ha determinado mediante análisis por ICP-OES.

Tabla 4.2. Análisis químico y elemental de los catalizadores (% peso, base seca)

ELEMENTO	Fe/CM-1	Fe/CN-1	Fe/CC-1	Fe/CM-2	Fe/CN-2	Fe/CC-2
C	75,40	70,50	70,00	83,80	81,40	79,20
H	1,27	1,71	1,92	1,17	1,50	1,90
N	0,77	1,18	1,50	0,51	0,48	1,12
S	0,64	0,63	0,70	0,65	0,69	0,69
O*	12,64	14,66	16,43	6,69	6,47	9,08
CENIZAS	9,28	11,32	9,45	7,18	9,46	8,01
Fe	4,57	4,09	4,30	3,65	3,81	3,40

$$* \% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S + \% CENIZAS)$$

En los resultados obtenidos, cabe destacar que el contenido en oxígeno de los catalizadores ha sido siempre mayor que el de los soportes correspondientes (Tabla 3.1) como consecuencia de la oxidación del carbón activo durante las etapas de impregnación y posterior tratamiento térmico en atmósfera de aire. Además, el porcentaje en oxígeno es sensiblemente superior en los catalizadores preparados con nitrato de hierro, debido probablemente al mayor poder oxidante de la disolución precursora en este caso. También el contenido cenizas de los catalizadores preparados con nitrato de hierro, Fe/CA-1, ha sido mayor que el de los catalizadores Fe/CA-2 como resultado de una mayor incorporación de hierro y una mayor oxidación superficial en los sistemas catalíticos preparados con nitrato. No obstante, los porcentajes de hierro medidos se encuentran próximos al valor nominal deseado en todos los catalizadores estudiados.

4.2.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA

Los difractogramas de rayos X de todos los catalizadores Fe/CA (Figura 4.1) no muestran la aparición de reflexiones características de fases cristalinas de compuestos de hierro.

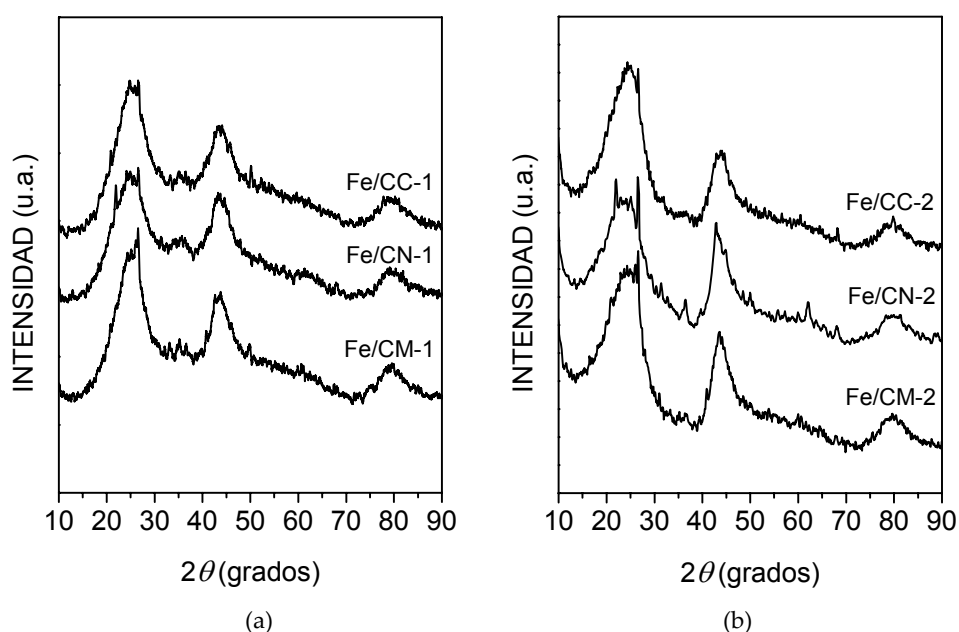


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Fe/CA-1 (a) y Fe/CA-2 (b)

Se observa que estos difractogramas no difieren en gran medida de los obtenidos para los correspondientes soportes de carbón activo (Figura 3.1). El hecho de que no se aprecien fases cristalinas de hierro puede estar relacionado con que se encuentre altamente disperso, con partículas muy pequeñas no detectables por rayos X, o bien a que no se haya producido un crecimiento cristalino ordenado del hierro debido a la baja temperatura de calcinación utilizada en estos catalizadores (200° C).

Para analizar, de forma cualitativa, el tamaño de las partículas de hierro introducidas en los soportes de carbón activo se ha realizado un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión, en modo STEM, para determinar el efecto del precursor de hierro. Para realizar un análisis detallado mediante el empleo de esta técnica es necesario observar varias partículas en distintas regiones de la muestra, para poder obtener información global del conjunto. En la Figura 4.2 se muestran, como ejemplo, dos micrografías representativas de los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-2, preparados a partir del mismo soporte y con distinto precursor de hierro.

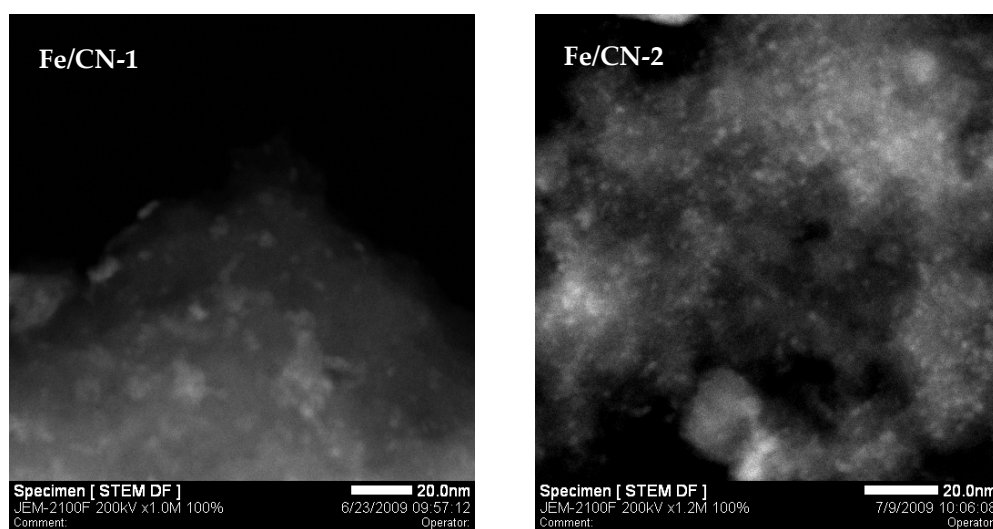


Figura 4.2. Micrografías STEM de los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-2

A partir de un análisis por EDX simultáneo se comprobó que las zonas más claras de dichas micrografías se corresponden con zonas ricas en hierro, además en algunas regiones se observó también la presencia de silicio, sodio, magnesio y calcio, elementos que se encontraban

presentes en la composición química del soporte CN (Tabla 3.1). En general, aunque se observan partículas pequeñas en ambos casos, menores de 5 nm, a simple vista las partículas en el catalizador Fe/CN-2 son más pequeñas. Además, cuando se emplea nitrato de hierro como precursor, se observa la formación de agregados de partículas entre 10 y 15 nm. La misma tendencia fue observada por Rodríguez-Reinoso *et al.* en estudios previos [18], donde obtenían siempre mejor dispersión de hierro al utilizar pentacarbonilo como precursor. Así, la naturaleza no polar del pentacarbonilo en n-hexano podría favorecer su accesibilidad al interior de toda la estructura porosa del soporte de CA, alcanzando altos valores de dispersión del hierro.

Debido a la dificultad de determinar el borde de las partículas de hierro observadas a partir de las fotos obtenidas, no se ha podido determinar cuantitativamente la distribución del tamaño de partículas, limitándose el estudio realizado a un mero análisis visual cualitativo.

Por otro lado, se han realizado análisis termogravimétricos en atmósfera de aire con los catalizadores Fe/CA antes de su calcinación final, con el fin de evaluar los cambios que se pueden producir durante el tratamiento térmico.

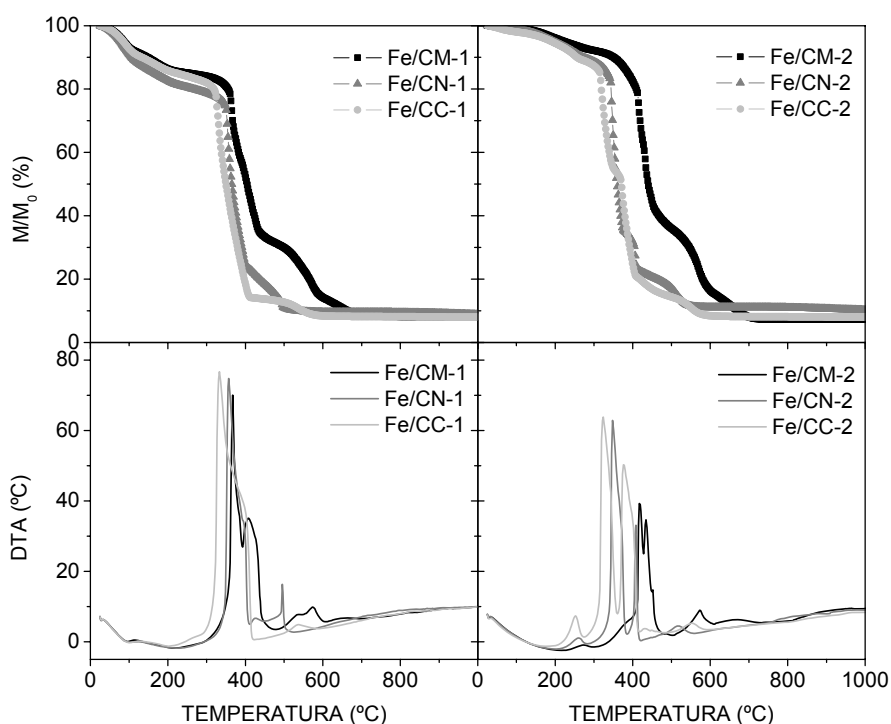


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los catalizadores Fe/CA

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.3 donde se han representado las pérdidas de masa relativa y las curvas del análisis térmico diferencial, ambos en función de la temperatura. En primer lugar, al comparar las curvas obtenidas con respecto a las de los correspondientes soportes (Figura 3.5), se observa que la introducción de hierro cataliza la combustión del carbón activo en todos los catalizadores, proceso que tiene lugar a menor temperatura que en los CA originales. Este efecto es más acusado en los sistemas preparados con nitrato de hierro que en los de pentacarbonilo de hierro.

En cuanto a los catalizadores Fe/CA-1, preparados con nitrato de hierro, las pérdidas de masa observadas hasta 200° C aproximadamente, son debidas por un lado a la presencia de humedad y/o de otras especies débilmente adsorbidas en la superficie del catalizador y, por otro, a la descomposición de la sal de nitrato que tiene lugar a partir de 150° C, con la consiguiente formación de la especie $\text{Fe}(\text{OOH})$ a partir de 190° C [19,20,21]. A medida que aumenta la temperatura, a partir de 300° C aproximadamente, comienza a producirse la combustión de los soportes de carbón activo, tal como se aprecia tanto en la pérdida de masa producida, como en el pico exotérmico que aparece en la curva DTA. En la forma de la curva se observa un cambio de pendiente cuya temperatura varía según el soporte utilizado. Este cambio en la pendiente, junto con la aparición de un hombro en el pico exotérmico en la curva DTA en torno a 400° C, indica que la combustión del carbón parece producirse en dos etapas. Esto podría estar relacionado con la combustión de carbono más o menos reactivo en el soporte utilizado [22,23,24]. A mayores temperaturas, alrededor de 500-600° C se observa también la aparición de otros picos exotérmicos en la curva DTA de menor intensidad, que podrían estar relacionados con la combustión de carbono más ordenado y, por tanto, menos reactivo. Finalmente, en estudios realizados con nitrato de hierro se ha observado que en torno a 350° C se produce la formación de la especie $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ [20], proceso que en este caso puede verse enmascarado por la reacción de combustión del carbón en los resultados obtenidos.

Por otro lado, los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro, Fe/CA-2, presentan pérdidas de peso menores a bajas temperaturas dado su menor contenido en humedad al estar preparados con un disolvente orgánico volátil. En primer lugar, dada la velocidad con que se oxida el pentacarbonilo de hierro, cabe la posibilidad de que se haya empezado a formar óxido de hierro amorfo, Fe_2O_3 , incluso durante la etapa de secado [25]. De esta forma, aparece un pico en la curva DTA asociado a un proceso exotérmico entre 200-300° C que podría estar relacionado con la cristalización del Fe_2O_3 amorfo a estructuras del tipo $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

o $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ [26]. A temperaturas mayores, análogamente a los catalizadores anteriores, se produce la combustión del carbón en distintas etapas que conllevan al cambio en la pendiente de la curva de TG y la aparición de distintos picos y hombros exotérmicos en la curva DTA entre 300-500° C. De nuevo, en esta serie de catalizadores aparecen picos exotérmicos en torno a 500-600° C de menor intensidad, posiblemente relacionados con el final de la combustión de especies de carbono menos reactivo presentes en los soportes.

Por otro lado, la temperatura de calcinación elegida para todos estos catalizadores fue 200° C y el tratamiento se prolongó durante 4 horas. Según los análisis TG-DTA y otros estudios previos existentes [19,25], esta temperatura es lo suficientemente alta para eliminar ambos precursores de hierro, estabilizando así la fase activa en el catalizador, y lo suficientemente baja como para no provocar la combustión del soporte durante el tratamiento térmico. Dado que las reacciones estudiadas en este trabajo transcurren siempre a temperaturas menores de 100° C, se prevé que todos los catalizadores preparados sean térmicamente estables durante el proceso.

4.2.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA

Se ha realizado el estudio de las propiedades texturales de los catalizadores Fe/CA para evaluar los cambios producidos respecto a los soportes originales y determinar sus parámetros texturales a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y de la porosimetría de intrusión de mercurio. Las isothermas se muestran en la Figura 4.4.

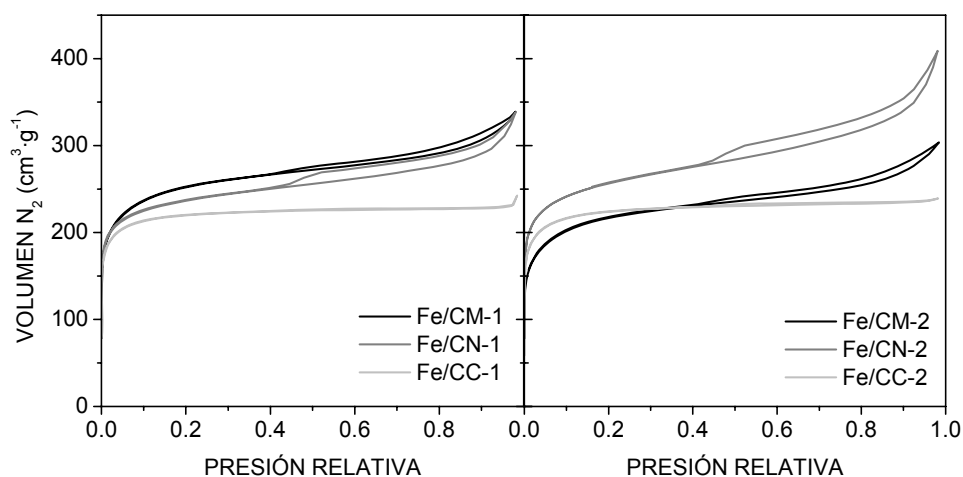


Figura 4.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Fe/CA-1 y Fe/CA-2

Todos los catalizadores analizados han presentado el mismo tipo de isoterma, característica de materiales microporosos, que sus correspondientes soportes originales de carbón activo (Tipo I según la clasificación de la IUPAC [27]). Además, análogamente a sus soportes, los catalizadores preparados con los carbones CM y CN mostraron bucles de histéresis tipo H4, que indican la presencia de cierta mesoporosidad en su estructura porosa [28].

Los parámetros texturales obtenidos a partir de la interpretación de las isotermas de N₂ y las porosimetrías de Hg, análogamente a los soportes de CA, se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	A _{MICRO} (m ² ·g ⁻¹)	A _{EXTERNA} (m ² ·g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MESO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{MACRO} (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ ·g ⁻¹)
Fe/CM-1	934	849	85	0,366	0,144	0,103	0,613
Fe/CN-1	883	800	83	0,345	0,158	0,138	0,640
Fe/CC-1	837	832	5	0,346	0,009	0,033	0,388
Fe/CM-2	948	860	88	0,371	0,152	0,091	0,614
Fe/CN-2	951	814	137	0,354	0,248	0,203	0,805
Fe/CC-2	850	842	8	0,352	0,014	0,002	0,369

En general se ha observado un descenso en la superficie específica y en el volumen total de poros al comparar los catalizadores con los correspondientes carbones activos (Tabla 3.5), probablemente como consecuencia del hierro depositado en la entrada de poros pequeños y/o por la formación de nuevos grupos oxigenados superficiales durante las etapas de preparación de los catalizadores, de acuerdo con los mayores porcentajes de oxígeno observados. En todos los casos, los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro sufrieron una menor disminución de sus parámetros texturales debido a la menor cantidad de hierro depositada y al menor contenido en oxígeno. Además, dado el elevado poder oxidante de la disolución de nitrato de hierro, podría haber tenido lugar la ruptura de las paredes de algunos poros como ocurre en los tratamientos oxidantes de los carbones activos [29], provocando una disminución del volumen total de poros.

Por tanto, la introducción de la fase activa de hierro no ha modificado cualitativamente la estructura porosa de los catalizadores respecto a la de los correspondientes soportes, sin embargo, ha provocado una disminución generalizada de todos los parámetros texturales.

4.2.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES

Las propiedades superficiales de los catalizadores Fe/CA se han determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, desorción a temperatura programada en nitrógeno y medida del $\text{pH}_{\text{slurry}}$.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos para la determinación del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores estudiados en este apartado.

Tabla 4.4. Valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	Fe/CM-1	Fe/CN-1	Fe/CC-1	Fe/CM-2	Fe/CN-2	Fe/CC-2
$\text{pH}_{\text{slurry}}$	3,74	6,05	3,21	5,85	8,85	5,41

En todos los casos se observa una disminución del valor de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores respecto al de los correspondientes soportes (Tabla 3.6). Este efecto fue mucho más acusado en el caso de los catalizadores Fe/CA-1, en los que la impregnación incipiente con nitrato de hierro supuso poner en contacto el soporte de CA con una disolución acuosa fuertemente ácida y con mayor poder oxidante que la de pentacarbonilo de hierro en medio orgánico. Por tanto, la etapa de impregnación, seguida del posterior tratamiento térmico en atmósfera de aire, han favorecido la oxidación de los correspondientes soportes, dando lugar a superficies más ácidas en los catalizadores.

Mediante XPS se han analizado las regiones correspondientes a C 1s, O 1s y Fe 2p, para realizar un estudio detallado de las combinaciones de estos elementos y evaluar el estado de oxidación del metal a partir de la deconvolución de los espectros correspondientes.

Los espectros obtenidos para las regiones C 1s y O 1s de los catalizadores presentaron características similares a las de los obtenidos para los correspondientes soportes, por lo que no se han incluido en esta memoria. La deconvolución se ha llevado a cabo siguiendo la misma metodología que la empleada para los carbones activos [29,30,31,32,33]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Posición y distribución de las bandas obtenidas por deconvolución de las regiones espectrales C 1s, O 1s y Fe 2p. Relación atómica O/C y Fe/C de todos los catalizadores

PICO	ASIGNACIÓN	DISTRIBUCIÓN DE BANDAS (%)					
		Fe/CM-1	Fe/CN-1	Fe/CC-1	Fe/CM-2	Fe/CN-2	Fe/CC-2
C 1s							
284,4	C aromático	52,0	42,2	36,2	50,0	41,6	34,5
285,1	C alifático (defectos)	14,2	25,7	30,8	17,8	25,4	29,3
286,0	C—OH; C—O—C	14,4	11,9	13,3	11,7	11,9	14,3
287,1	C=O	6,4	9,4	8,7	9,3	8,8	10,6
288,5	COOH; COOC	3,7	4,0	4,5	2,9	3,5	3,2
290,5	$\pi\rightarrow\pi^*$	9,3	6,8	6,5	8,3	8,8	8,1
O 1s							
530,0	O—Fe	19,5	30,3	33,1	27,0	24,5	19,9
531,5	C=O	29,6	39,3	35,5	32,4	39,8	38,2
532,9	C—O	27,5	19,2	18,4	21,7	19,8	22,5
534,0	COOH	16,4	9,0	11,0	13,2	13,1	15,4
536,0	H2O adsorbida	7,0	2,2	2,0	5,7	2,8	4,0
Fe 2p							
711,0	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (1)	22,0	29,1	28,2	29,6	27,6	25,9
713,3	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (2)	33,0	32,6	28,1	24,0	28,5	31,3
718,3	Satélite Fe ³⁺	18,8	12,7	15,5	19,6	15,8	14,3
724,4	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (1)	10,5	12,7	14,1	14,8	13,8	12,9
725,6	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (2)	15,7	13,0	14,1	12,0	14,3	15,6
Relación atómica O/C		0,081	0,182	0,199	0,070	0,079	0,092
Relación atómica Fe/C		0,005	0,026	0,045	0,013	0,013	0,012

En la distribución de las proporciones relativas de los distintos tipos de enlace a partir de los espectros de la región C 1s no se observan diferencias significativas entre los catalizadores Fe/CA, excepto en la proporción de carbono alifático, como ya se observó también en los soportes de carbón activo. Sin embargo, a partir de la deconvolución de la región O 1s sí se aprecian ciertas diferencias en cuanto a la distribución de cada tipo de enlace. En primer lugar, la primera banda, asignada a las uniones oxígeno-hierro (u oxígeno-impurezas inorgánicas), ha aumentado respecto a la correspondiente en los soportes de CA (Tabla 3.7), debido a la introducción del metal en los catalizadores.

De forma cualitativa en cuanto al análisis de los distintos grupos oxigenados superficiales, en los catalizadores preparados con nitrato de hierro se observan algunas

diferencias significativas al compararlos entre sí. De esta forma, el catalizador Fe/CM-1 presenta proporciones similares en los enlaces C=O y C–O, correspondientes a grupos tipo carbonilo o combinaciones de los mismos, y grupos fenólicos, éter, lactona o anhídrido. Presenta también una contribución importante en la banda atribuida a grupos de tipo ácido carboxílico. En el catalizador Fe/CN-1 se observa que la contribución principal proviene de los grupos de tipo carbonilo o sus combinaciones con alrededor del 39 %, siendo menores las contribuciones debidas a grupos de tipo ácido carboxílico y grupos con enlace simple C–O. Los resultados obtenidos para el catalizador Fe/CC-1 son muy similares a los del catalizador Fe/CN-1.

Sin embargo, con los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro, se han obtenido resultados muy similares independientemente del soporte de CA. Todos los catalizadores Fe/CA-2 presentan una contribución mayoritaria de enlaces C=O, correspondientes a grupos de tipo carbonilo o quinona con un porcentaje en torno al 35 %. Los grupos con enlaces C–O tipo fenólico, anhídrido, lactona o éter, presentan una contribución menor alrededor del 20 %, siendo los grupos de tipo ácido carboxílico los que aparecen en menor proporción con un 14 % aproximadamente.

A partir del área de los espectros correspondientes a las regiones C 1s y O 1s, se han determinado las relaciones atómicas O/C para todos los catalizadores [34]. Los resultados se muestran también en la Tabla 4.5. En todos los casos, las relaciones O/C son siempre mayores que en los correspondientes soportes de CA (Tabla 3.7). Esto indica la presencia de una mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie de los catalizadores junto con el aumento debido al oxígeno enlazado al hierro. Así se confirma que las etapas de impregnación y posterior tratamiento térmico oxidan y modifican la superficie el CA. Este aumento es mucho más acusado en los catalizadores Fe/CA-1 debido al mayor poder oxidante de la disolución precursora de nitrato de hierro.

Por otro lado, en la Figura 4.5 se presenta, a modo de ejemplo, el espectro XPS correspondiente a la región espectral Fe 2p de un catalizador Fe/CA. La evaluación del área de los picos se ha llevado a cabo mediante la deconvolución en sus componentes principales, que se corresponden con los niveles Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} y un pico satélite. Dada la forma asimétrica del pico más intenso de los niveles Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, ha sido necesario el empleo de dos componentes para su deconvolución, lo que no indica necesariamente la presencia de especies diferentes de hierro [35]. En todos los casos se ha mantenido constante la relación (área 2p_{3/2}) = 2·(área 2p_{1/2}).

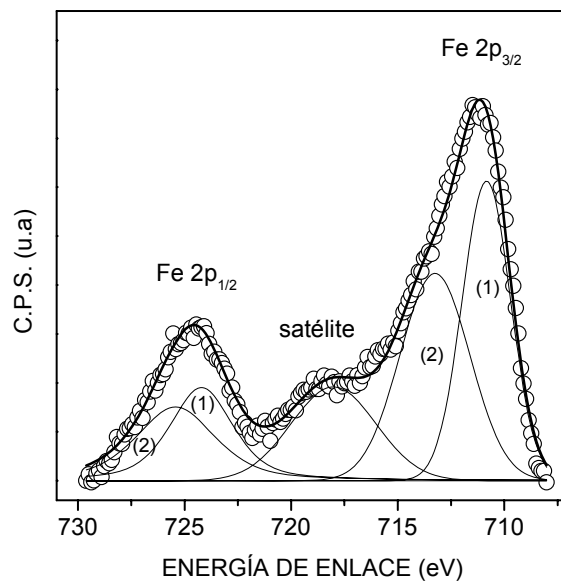


Figura 4.5. Deconvolución del espectro XPS de la región espectral Fe 2p del catalizador Fe/CC-1

Los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de esta región en todos los catalizadores se han resumido también en la Tabla 4.5. En todos los casos se observa, análogamente a la Figura 4.5, la aparición de una banda principal centrada en 711,0 eV en el nivel Fe 2p_{3/2} acompañada por una banda secundaria del nivel Fe 2p_{1/2} desplazada 13,4 eV a mayor energía de enlace (724,4 eV), que se corresponden con valores característicos del hierro en estado de oxidación (III) [36,37,38]. Además, la aparición del pico satélite centrado en 718,3 eV confirma la presencia de especies Fe (III) en la superficie de todos los catalizadores. Estos resultados están de acuerdo con las hipótesis planteadas a partir de los análisis TG-DTA, donde se apuntó a la presencia de determinadas especies de Fe (III).

Por otro lado, se ha determinado la relación atómica superficial Fe/C para todos los catalizadores, resultados que se muestran también en la Tabla 4.5. En primer lugar, en los sistemas preparados con nitrato de hierro se observan importantes diferencias en función del soporte utilizado. Así, el catalizador Fe/CM-1, cuyo soporte tiene el menor contenido en grupos oxigenados localizados en la superficie externa e importantes volúmenes de meso y macroporos, presenta el menor contenido en hierro superficial de todos los catalizadores Fe/CA-1. Sin embargo, en el catalizador Fe/CN-1, cuyo soporte presenta una cantidad de grupos oxigenados superficiales intermedia y también importantes volúmenes de meso y macroporos,

se obtiene también una relación Fe/C intermedia. Por último, en el catalizador Fe/CC-1 se observa la mayor proporción de hierro superficial, siendo el soporte CC el que presentó el mayor contenido en oxígeno superficial y una naturaleza fundamentalmente microporosa. Sin embargo, en los catalizadores Fe/CA-2 se observa prácticamente la misma relación Fe/C independientemente del tipo de soporte utilizado. Esto parece indicar que ni el contenido en oxígeno superficial de los soportes, ni las diferencias encontradas en sus propiedades texturales influyen de forma significativa en el contenido en hierro superficial al preparar los catalizadores con pentacarbonilo de hierro en medio orgánico.

Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que aunque los materiales fundamentalmente microporosos podrían retener una mayor cantidad de iones metálicos en su superficie más externa debido a restricciones por el tamaño de poro [18,39], los distintos grupos oxigenados del carbón activo juegan un papel esencial en la interacción metal-soporte cuando los catalizadores se preparan con una disolución de Fe^{3+} . De esta manera, al producirse interacciones electrostáticas entre el oxígeno superficial y los iones de hierro en disolución, éste podría quedar retenido en la superficie, aumentando considerablemente la relación Fe/C observada por XPS [40,41]. Sin embargo, al preparar los catalizadores a partir de pentacarbonilo de hierro en medio orgánico, el contenido en hierro superficial no está afectado por la cantidad de grupos oxigenados de los soportes, debido a que la introducción del hierro con estado de oxidación Fe^0 no favorece interacciones de tipo electrostático con el oxígeno superficial del soporte [18].

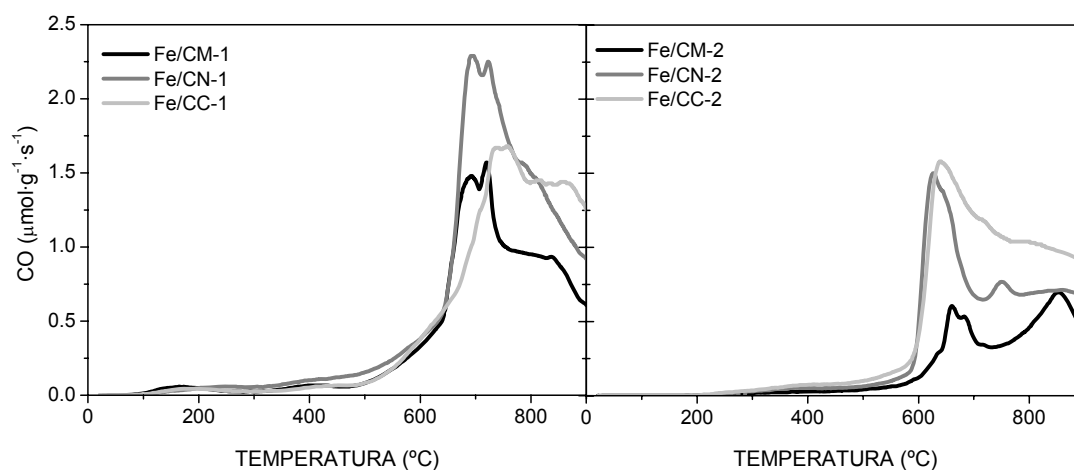


Figura 4.6. Curvas TPD de CO de todos los catalizadores Fe/CA

Por último, para completar el análisis superficial de los catalizadores se han realizado estudios de desorción a temperatura programada en nitrógeno. Los perfiles de CO y CO₂ obtenidos por TPD se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente, para todos los catalizadores preparados, mientras que las cantidades totales de CO y CO₂ desorbidas se resumen en la Tabla 4.6.

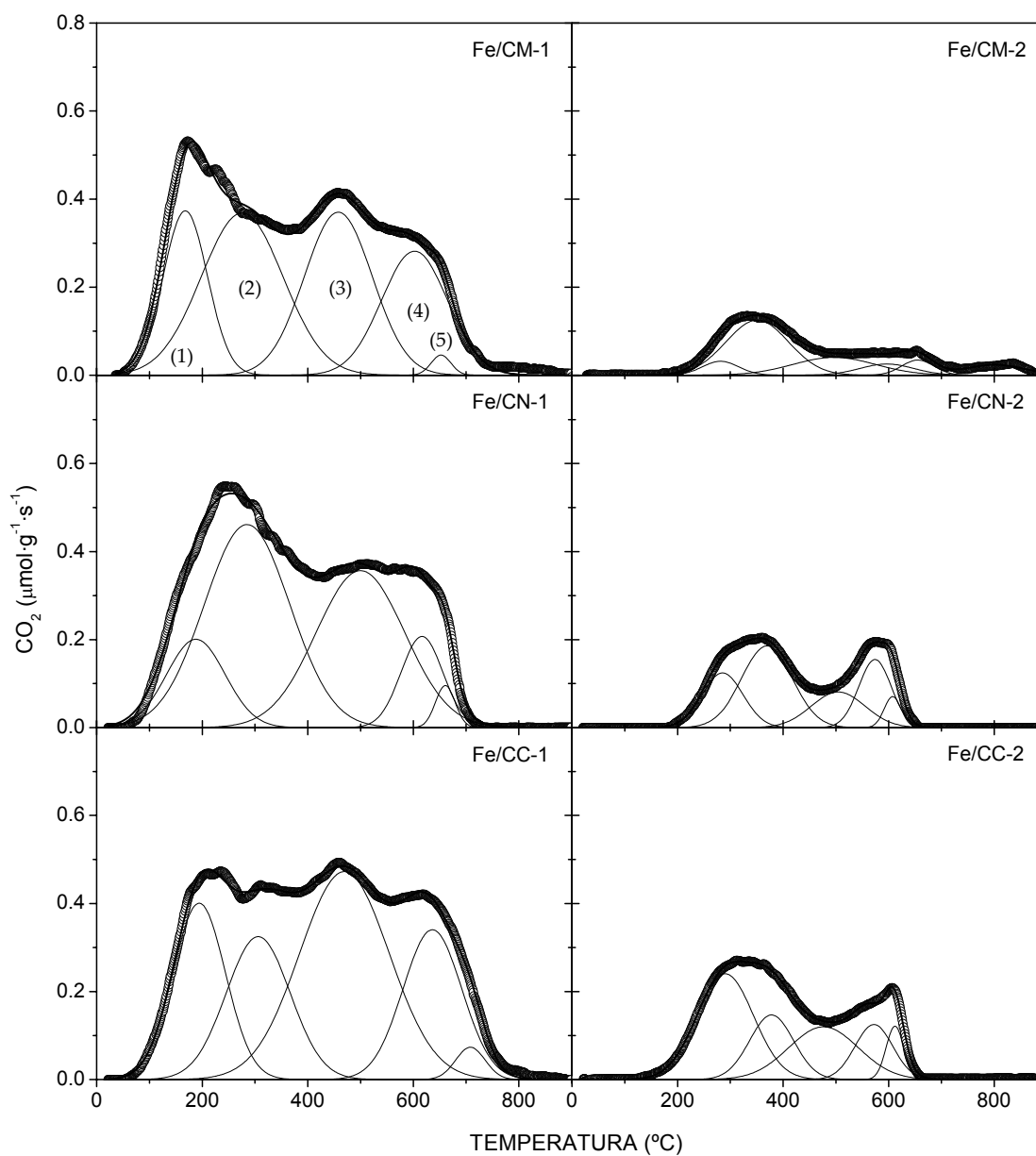


Figura 4.7. Curvas TPD de CO₂ y deconvolución de todos los catalizadores Fe/CA

En primer lugar, al comparar las curvas TPD y las cantidades desorbidas con las correspondientes a los carbones activos originales (Figura 3.12 y Tabla 3.9), se observa que se ha incrementado de forma significativa la cantidad de los grupos oxigenados superficiales en todos los catalizadores Fe/CA, como ya ha sido observado por XPS y análisis elemental. De esta forma, los catalizadores Fe/CA-1 presentan un mayor contenido en grupos oxigenados superficiales dado el mayor poder oxidante del nitrato de hierro. Esto es más acusado con respecto a los grupos que desorben como CO₂, de acuerdo con el mayor carácter ácido observado para los catalizadores Fe/CA-1 según su pH_{slurry}. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que en las cantidades totales de CO y CO₂ desorbidas puede existir una contribución importante por parte de la reacción de reducción del óxido de hierro con el carbón activo. De hecho, las curvas TPD de CO de los catalizadores han presentado en todos los casos una banda muy pronunciada que comienza alrededor de 600° y que podría deberse a esta reacción.

Así, de acuerdo con los resultados obtenidos en un trabajo previo [42], un análisis TG-DTA en nitrógeno de un catalizador Fe/CA de similares características que los preparados en este trabajo, mostró una pérdida de peso escalonada alrededor de 700° C, asociada a un proceso endotérmico que no aparecía en el correspondiente soporte, y que podía deberse a la reducción del Fe₂O₃ por el carbón activo, el cual se oxida a CO y CO₂ [43,44]. De esta forma, a partir de ensayos TPD se corroboró que la reacción entre el Fe₂O₃ y el carbón activo da lugar principalmente a CO, con una pequeña contribución de CO₂ [42,43].

En sistemas catalíticos basados en carbones activos y preparados con nitrato de hierro y, teniendo en cuenta el tratamiento térmico aplicado, en la bibliografía científica se ha observado la presencia de la fase α -Fe₂O₃ en cristales de pequeño tamaño [19,45]. Por tanto, dado que los resultados obtenidos por XPS concuerdan con estas suposiciones, puede llegar a asumirse que todo el hierro en los catalizadores estudiados se encuentre en forma de óxido de hierro (III), ya sea amorfo o formando pequeños cristales no detectables por XRD. Del mismo modo, en los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro como precursor, estudios anteriores demostraron que al depositar este precursor sobre un material carbonoso se formaba muy rápidamente Fe₂O₃ amorfo [25].

Por tanto, asumiendo que todo el hierro de los catalizadores se encuentra en forma de Fe₂O₃, y que los catalizadores contienen alrededor del 4% de hierro, la cantidad máxima de CO que podría formarse es 1114 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ [42], valor muy cercano a la cantidad media desorbida

asociada con el pico de CO observado entre 600-700° C ($1084 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) en todos los catalizadores (Figura 4.6), siendo el catalizador Fe/CM-2 el que presenta la desviación más alta con respecto al valor medio.

Tabla 4.6. Asignación de los grupos oxigenados superficiales por deconvolución de las curvas TPD de CO₂ y cantidades totales desorbidas para cada catalizador Fe/CA

CATALIZADOR		DECONVOLUCIÓN CO ₂					Total CO
		Carboxílicos (1)	Carboxílicos (2)	Anhídridos (3)	Lactonas (4)	Contrib. Fe (5)	
Fe/CM-1	(%)	18.1	33.0	27.6	20.3	1.0	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	227	413	346	254	13	1873
Fe/CN-1	(%)	12.5	42.3	33.9	9.3	2.0	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	157	533	427	117	25	2732
Fe/CC-1	(%)	19.8	19.5	39.9	18.8	2.0	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	294	290	593	279	30	2311
Fe/CM-2	(%)	8.6	52.7	20.9	9.5	8.2	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	19	116	46	21	18	850
Fe/CN-2	(%)	20.3	37.5	15.7	20.1	6.4	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	70	129	54	69	22	1589
Fe/CC-2	(%)	38.6	18.2	23.7	13.4	6.1	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	184	87	113	64	29	2146

Con respecto a la evolución del CO₂ durante los experimentos TPD, se ha determinado la distribución relativa de los distintos grupos oxigenados superficiales mediante la deconvolución de las curvas, considerando las siguientes contribuciones marcadas en la Figura 4.7: (1) y (2) ácidos carboxílicos, (3) anhídridos carboxílicos y (4) lactonas, según las asignaciones encontradas en la bibliografía científica existente [29,30,46,47], dentro de los intervalos mostrados en la Tabla 3.8 del capítulo anterior. Además, fue necesario incluir un pico (5) entre 600-700° C para poder ajustar las curvas, que se deberá a la reacción entre el Fe₂O₃ y el soporte de CA [42,43]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.7 y en la Tabla 4.6.

Cabe destacar que la cantidad de CO₂ correspondiente a la contribución del hierro en el catalizador es insignificante con respecto a la cantidad de CO observada, poniendo de manifiesto así que la reacción de reducción del óxido de hierro con el carbón activo da lugar a la producción de CO principalmente.

En cuanto a la distribución relativa de los distintos grupos oxigenados superficiales de los catalizadores Fe/CA-1, se observa que en todos los casos la contribución principal se debe a ácidos carboxílicos (picos (1) y (2)) y anhídridos de ácidos carboxílicos (3), mientras que las lactonas (4) presentan siempre una menor proporción del total. En esta línea, los catalizadores Fe/CM-1 y Fe/CN-1 han mostrado mayores cantidades de ácidos carboxílicos que anhídridos, mientras que en el catalizador Fe/CC-1 se observa aproximadamente la misma proporción de ácidos totales y anhídridos. En el caso de las lactonas se ha observado que a medida que aumentan estos grupos, disminuye la acidez del catalizador caracterizada a partir de la medida del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ [42]. La contribución del CO_2 producido por la reacción del hierro con el CA es muy pequeña respecto a la del resto de grupos oxigenados superficiales. La cantidad de CO_2 correspondiente a este pico (5) aumenta en función del soporte en el sentido $\text{CM} < \text{CN} < \text{CC}$ y, dado que todos los catalizadores presentan una concentración de hierro similar, esta diferencia podría deberse a la menor tendencia a oxidarse que presentaron los soportes en ese mismo orden.

Con respecto a los catalizadores Fe/CA-2, aparte de presentar menor cantidad de grupos oxigenados superficiales que desorben como CO_2 , se ha observado que la contribución principal se debe fundamentalmente a grupos de tipo ácido carboxílico (picos (1) y (2)). En estos catalizadores la contribución debida al hierro (5), aunque sigue siendo pequeña, adquiere mayor peso dada la menor cantidad total de CO_2 desorbido. Las cantidades de CO_2 provenientes de la reacción del hierro con el CA (5) son similares a las obtenidas con los catalizadores Fe/CA-1, observándose de nuevo la misma tendencia en función del soporte. Por otro lado, aunque no se ha observado una tendencia generalizada entre la acidez superficial y los grupos oxigenados superficiales de todos los catalizadores, sí se ha producido una disminución importante del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ con respecto a los CA originales debido a la introducción de estos nuevos grupos ácidos.

Por último, cabe destacar que aunque no se haya podido realizar la deconvolución de las curvas de CO de los catalizadores, además de la contribución por parte de la reacción del Fe_2O_3 existirán también grupos de tipo fenólico y carbonilo/quinona que desorben a alta temperatura, aunque no hayan sido cuantificados.

4.2.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO

Para establecer las principales diferencias encontradas en los catalizadores Fe/CA en función del tipo de soporte de carbón activo utilizado y del precursor de hierro, en este apartado se resumen las propiedades más significativas de estos catalizadores haciendo hincapié, por un lado, en las modificaciones sufridas por el soporte durante la preparación y, por otro lado, en las especies, distribución y dispersión de la fase activa introducida.

De esta forma, a modo de resumen se presentan en la Tabla 4.7 las relaciones atómicas O/C obtenidas por análisis elemental y XPS.

Tabla 4.7. Relaciones atómicas O/C y Fe/C de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	(O/C) _{global}	(O/C) _{XPS}	(Fe/C) _{global}	(Fe/C) _{XPS}
Fe/CM-1	0,126	0,081	0,013	0,005
Fe/CN-1	0,156	0,182	0,012	0,026
Fe/CC-1	0,176	0,199	0,013	0,045
Fe/CM-2	0,060	0,070	0,009	0,013
Fe/CN-2	0,060	0,079	0,010	0,013
Fe/CC-2	0,086	0,092	0,009	0,012

En primer lugar, todas las relaciones O/C calculadas son mayores que las correspondientes a los soportes de CA (Tabla 3.10) debido a la oxidación del soporte durante las etapas de preparación del catalizador. Sin embargo, esta diferencia es mucho mayor en los soportes preparados con nitrato de hierro, como consecuencia del mayor poder oxidante de la disolución de esta sal precursora.

Por otro lado, al comparar la cantidad de oxígeno total y oxígeno superficial, en general se observan valores próximos entre sí, lo que da cierta idea de que los grupos oxigenados superficiales presentarán una distribución entre uniforme-cáscara de huevo en todos los casos excepto en el catalizador Fe/CM-1, que podría tener una mayor proporción del oxígeno localizado en microporos más internos [29, 48].

En cuanto a la distribución del hierro en los catalizadores, en la Figura 4.8 se muestra un esquema aproximado de la distribución del metal en una partícula de catalizador.

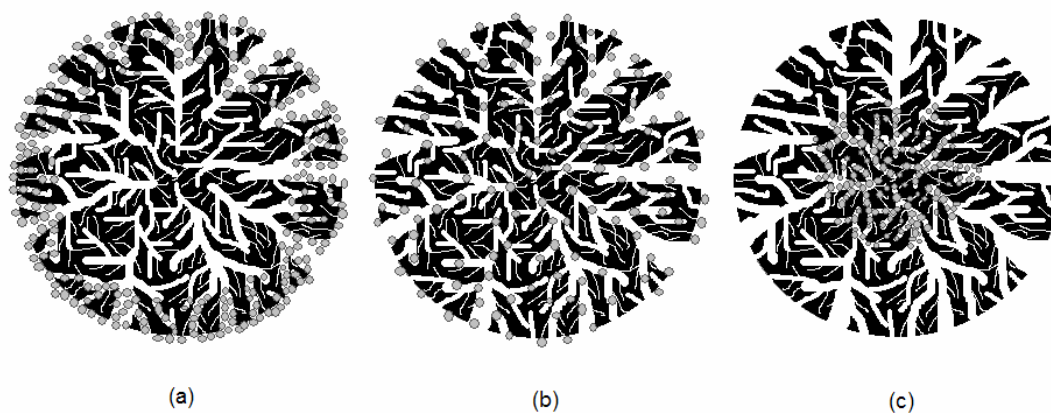


Figura 4.8. Distribución ideal del hierro en una partícula de catalizador: (a) cáscara de huevo, (b) uniforme y (c) yema de huevo

Al comparar las relaciones atómicas Fe/C obtenidas por análisis elemental y XPS se observa que mientras que estos valores son bastante similares en los catalizadores Fe/CA-2, preparados con pentacarbonilo de hierro, los catalizadores Fe/CA-1 presentan diferencias significativas. De esta forma, el catalizador Fe/CC-1 presenta una relación $(\text{Fe/C})_{\text{XPS}}$ más de tres veces mayor que su relación $(\text{Fe/C})_{\text{global}}$, sugiriendo que el hierro debe estar localizado predominantemente en la superficie más externa del catalizador, en una configuración del tipo cáscara de huevo. El catalizador Fe/CN-1 podría presentar esta misma distribución, aunque menos pronunciada. Por el contrario, en el catalizador Fe/CM-1 parece que el hierro se encuentra localizado en una región más interna de la estructura porosa del soporte, no pudiendo detectarse por XPS, en una distribución del tipo yema de huevo. Por último, según estas hipótesis, los catalizadores Fe/CA-2 presentarán una distribución del hierro muy uniforme en toda la partícula catalítica.

Las tendencias observadas para las relaciones Fe/C son consistentes con las relaciones O/C, sin embargo, estos resultados no permiten postular un modelo simple para la localización del hierro en los grupos oxigenados superficiales del catalizador. Es necesario tener en cuenta que una importante cantidad de los grupos oxigenados de los catalizadores han sido generados durante la preparación de los mismos. Por tanto, la asociación del hierro con los grupos

oxigenados superficiales debe analizarse en función de las características iniciales del soporte correspondiente, teniendo en cuenta, además, las diferencias encontradas en su estructura porosa. Para ello, en la Figura 4.9 (a) se ha representado la relación $(\text{Fe}/\text{C})_{\text{XPS}}$ de los catalizadores frente a la relación $(\text{O}/\text{C})_{\text{XPS}}$ inicial de los soportes de carbón activo (Tabla 3.10) y frente a su área externa (correspondiente a meso y macroporos, Figura 4.9 (b)), teniendo en cuenta que en el área microporosa los soportes no presentaron diferencias mayores del 10 %.

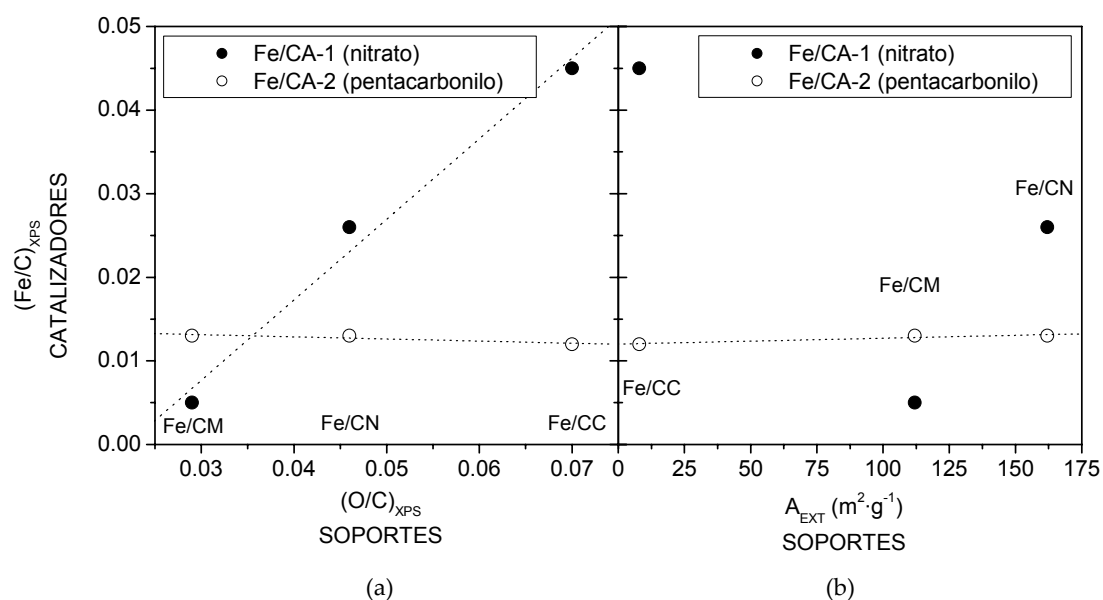


Figura 4.9. Relación entre la concentración de hierro superficial de los catalizadores Fe/CA y la concentración de oxígeno superficial de los soportes de CA (a) y frente al área externa (b)

A la vista de estos resultados, en los catalizadores preparados con nitrato de hierro, el soporte fundamentalmente microporoso CC, con la menor área externa, podría haber retenido una mayor cantidad de hierro en la superficie más externa debido a una menor penetración de la disolución precursora al interior de su estructura porosa [18,39]. Sin embargo, al utilizar los soportes CM y CN, que presentan una mayor área externa, se observa que el contenido en oxígeno superficial juega un papel fundamental en la distribución del hierro ya que fue el soporte CN el que presentó la mayor relación Fe/C superficial a pesar de poseer la mayor área externa. Así, la distribución de hierro observada en los catalizadores Fe/CA-1 puede ser el resultado de interacciones electrostáticas entre el Fe^{3+} en disolución y los grupos oxigenados superficiales según la tendencia observada en la Figura 4.9 (a) [40,41].

Sin embargo, en los catalizadores preparados con pentacarbonilo de hierro en medio orgánico, debido por un lado a la naturaleza no polar del disolvente y, por otro, a la menor interacción del hierro en estado de oxidación Fe^0 con los grupos oxigenados superficiales, la distribución del hierro no se ve afectada de forma significativa por las propiedades texturales, ni por las características superficiales de los soportes utilizados, obteniéndose una distribución uniforme del hierro en todos los casos [18].

Por tanto, las propiedades más importantes de estos catalizadores Fe/CA pueden resumirse de la siguiente manera:

- El contenido total de hierro es similar en todos los catalizadores, alrededor del 4% en peso, aunque algo menor en los preparados con pentacarbonilo.
- Los parámetros texturales de los catalizadores han disminuido con respecto a los valores de los carbones activos de partida, presentando todos ellos áreas específicas elevadas, del orden de los $900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cada catalizador presenta características similares a su correspondiente soporte. De esta forma, los catalizadores basados en CM y CN tienen una importante contribución de meso y macroporos a su porosidad total, mientras que los catalizadores preparados con el soporte CC son fundamentalmente microporosos, independientemente del precursor utilizado.
- La fase activa de hierro en todos los catalizadores se encuentra en forma de especies de hierro (III), probablemente Fe_2O_3 , ya sea amorfo o formando pequeños cristales de distintas fases de Fe_2O_3 que no han podido ser detectadas por ninguna de las técnicas empleadas. Los resultados por XRD junto con las imágenes de STEM parecen indicar que la dispersión es alta utilizando los dos precursores, sin embargo, se obtienen tamaños de partícula cualitativamente más pequeños al utilizar el pentacarbonilo como precursor de hierro.
- En cuanto a la distribución de la fase activa, la naturaleza química superficial del soporte juega un papel muy importante al utilizar nitrato de hierro como precursor, de forma que una mayor concentración de oxígeno superficial favorece la retención del hierro en la superficie más externa del catalizador, como sucede en Fe/CN-1 y Fe/CC-1. Sin embargo, los catalizadores Fe/CA-2 preparados con pentacarbonilo de

hierro presentaron una distribución de hierro uniforme independientemente de la naturaleza química y la textura del soporte utilizado.

- Por último, la preparación de los catalizadores supone en todos los casos un aumento del contenido en oxígeno respecto a los soportes de partida. Este aumento de grupos oxigenados es más acusado en los catalizadores preparados con disolución acuosa de nitrato de hierro, con mayor poder oxidante que la disolución precursora de pentacarbonilo. Esto se ha traducido en un aumento del carácter ácido de la superficie, más importante en los catalizadores Fe/CA-1, con menores valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$.

4.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD

La actividad de estos catalizadores se ha evaluado siguiendo una metodología similar que para el estudio de los carbones activos. De esta forma, se han realizado experimentos de adsorción de fenol previos a los ensayos de oxidación catalítica con la finalidad de discriminar entre ambos fenómenos. Además, en todos los casos se estudió la descomposición de peróxido de hidrógeno, aunque a estos resultados se ha dedicado un capítulo completo dada la importancia de esta reacción (Capítulo 5). También se han llevado a cabo estudios de estabilidad en presencia de ácido oxálico, uno de los principales responsables de la pérdida de fase activa al medio de reacción en este tipo de catalizadores [15]. Todos los ensayos se han realizado a pH inicial de 3, ya que es el valor óptimo para el proceso Fenton homogéneo y con el que se han obtenido los mejores resultados al estudiar los soportes de carbón activo. El resto de las condiciones experimentales fueron: $[\text{fenol}]_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{oxálico}]_0=25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los ensayos de lixiviación, $T=50^\circ \text{ C}$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador, en el sistema experimental detallado en el Capítulo 2. Por otro lado, se han realizado extracciones con NaOH del carbono orgánico total (COT) adsorbido en los catalizadores después de la reacción de oxidación de fenol, con el objetivo de determinar la mineralización total alcanzada al final del proceso, tal y como se detalla en el Capítulo 2.

4.2.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

Previamente a los ensayos de oxidación de fenol se han llevado a cabo experimentos de adsorción de este compuesto. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8 como porcentaje de COT adsorbido después de 4 horas de tiempo de contacto con el catalizador.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos en la adsorción de fenol ($t=240$ min)

CATALIZADOR	Fe/CM-1	Fe/CN-1	Fe/CC-1	Fe/CM-2	Fe/CN-2	Fe/CC-2
X _{COT} ADSORBIDO (%)	37,3	42,7	33,0	42,5	46,7	35,7

En todos los experimentos aproximadamente el 95% de la adsorción se produce durante los cinco primeros minutos, como ocurría en los soportes de carbón activo (Figura 3.17). La menor adsorción de fenol se ha obtenido con los catalizadores preparados con el soporte CC, los cuales presentaron la menor superficie específica y una menor contribución de meso y macroporos, que podría provocar mayores restricciones difusionales. Además, como ocurría con los carbones activos, en general un menor valor del pH_{slurry} de los catalizadores se asocia a una menor capacidad de adsorción (Tabla 4.4 y 4.8), de acuerdo con la bibliografía científica, donde la adsorción de fenol sobre el carbón activo disminuye por la presencia de grupos oxigenados de tipo ácido en la superficie del carbón [49,50,51,52]. En todos los casos se ha observado un descenso entre el 10-15% de la capacidad de adsorción de los catalizadores con respecto al soporte de carbón activo correspondiente (Tabla 3.12), que estará relacionado tanto con la disminución del área específica y volúmenes de poro, como con el aumento de acidez observado en los catalizadores respecto del correspondiente carbón activo.

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales se han realizado ensayos de oxidación de fenol en las condiciones anteriormente comentadas. La evolución de las conversiones de COT y de peróxido de hidrógeno con el tiempo se muestra en la Figura 4.10.

En primer lugar se observa que hasta los 5 primeros minutos se produce fundamentalmente la adsorción inicial de fenol. Por otro lado, los catalizadores preparados con el soporte CC, independientemente del precursor, promueven una descomposición del H_2O_2 mucho más rápida que el resto. Sin embargo, con ambos catalizadores Fe/CC se alcanzan las menores conversiones de COT, entre el 50-60% en los dos casos. Por el contrario, los

catalizadores preparados con los soportes CM y CN, muestran una velocidad de descomposición del H_2O_2 más lenta alcanzando mejores conversiones de COT en torno al 80-85%. No se han observado diferencias significativas en función del precursor de hierro utilizado (nitrato o pentacarbonilo). En este sentido, los catalizadores Fe/CC descomponen el H_2O_2 de forma más ineficaz.

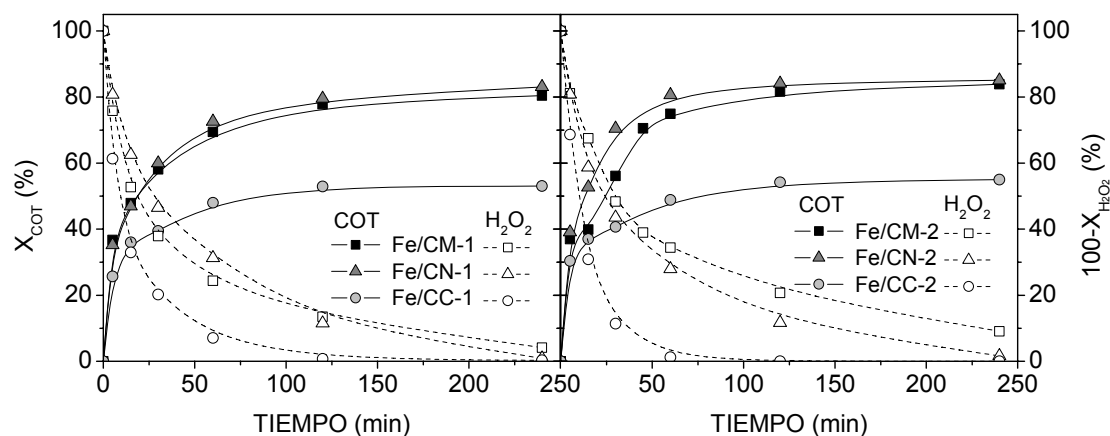


Figura 4.10. Evolución del COT y el H_2O_2 durante los experimentos de oxidación de fenol

Este fenómeno puede apreciarse más claramente en la Figura 4.11, donde se ha representado la conversión de fenol alcanzada en función de la conversión de H_2O_2 para cada catalizador. De esta forma, una mayor conversión de fenol a menores conversiones de H_2O_2 estará indicando que el consumo de oxidante es más efectivo en la eliminación del contaminante. Esta figura pone de manifiesto, de nuevo, que cuando se emplean los catalizadores Fe/CC, una cantidad importante de H_2O_2 está siendo consumida de forma ineficaz hacia productos finales inactivos como H_2O y O_2 , ya que para una conversión de H_2O_2 determinada, la conversión de fenol ha sido siempre menor en estos catalizadores. Al comparar la influencia del tipo de precursor con este soporte CC, un mayor contenido en hierro superficial, con una distribución tipo cáscara de huevo como en el caso del catalizador Fe/CC-1, podría dar lugar a una mayor velocidad de descomposición del H_2O_2 vía radicales y favorecer las reacciones de recombinación de los mismos. Sin embargo, dado que el catalizador Fe/CC-2 presentó un sensiblemente menor contenido en hierro superficial y su comportamiento es similar al Fe/CC-1, la menor efectividad en cuanto al uso del H_2O_2 está más relacionada con la

naturaleza de este carbón activo, que presentó una elevada velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno.

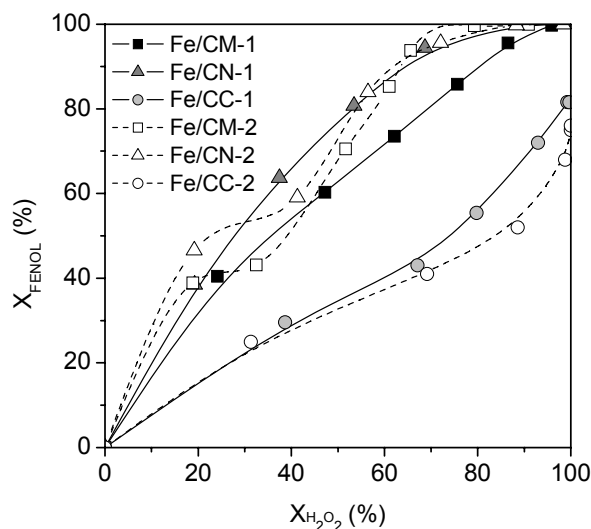


Figura 4.11. Evolución de la conversión de fenol frente a la conversión de H_2O_2 durante la oxidación de fenol con los catalizadores Fe/CA

En cuanto al comportamiento de los otros catalizadores preparados con nitrato como precursor, se observa que el catalizador Fe/CN-1 presenta siempre mayores conversiones de fenol para una misma conversión de H_2O_2 que el catalizador Fe/CM-1. Así, puede establecerse que el primero es más eficaz en el consumo de oxidante. En principio, puede que una mayor cantidad de hierro superficial en el catalizador Fe/CN-1 suponga una mejor accesibilidad de los reactantes a la fase activa, aumentando así la efectividad en la reacción. De acuerdo con esto, el catalizador Fe/CM-1 que presentó el hierro distribuido en poros más internos, podría presentar más problemas de difusión de los reactantes, dando lugar a un consumo menos efectivo del H_2O_2 que reaccionaría en mayor grado con la superficie del soporte de carbón.

Por otro lado, los catalizadores Fe/CM-2 y Fe/CN-2 preparados a partir de pentacarbonilo, presentan un comportamiento muy similar en su actividad catalítica y uso del H_2O_2 . A diferencia de los catalizadores Fe/CA-1, se observa que el fenómeno de adsorción de fenol inicial parece prolongarse hasta los 15 minutos (segundo punto de la curva), advirtiéndose en las curvas que la conversión de fenol no evoluciona significativamente con la conversión de

H₂O₂. Una vez sobrepasado este periodo inicial, la conversión de fenol aumenta de manera considerable con respecto a la de agua oxigenada, presentando ambos catalizadores un comportamiento muy similar.

Todos los catalizadores alcanzaron eliminación completa de fenol a las 4 horas de reacción, excepto los soportados sobre el carbón CC. Sin embargo, la conversión de COT alcanzada no fue total en ningún caso, lo que indica la presencia de subproductos de la oxidación de fenol en el medio al final de la reacción. Es conocido que la mineralización total de fenol no se alcanza en una sola etapa, sino que se producen una serie de compuestos intermedios durante el proceso de oxidación catalítica con H₂O₂, antes de dar lugar a CO₂ y H₂O [53,54], como ya quedó reflejado en el capítulo dedicado a los carbones activos.

En la Figura 4.12 se muestra un esquema simplificado de la oxidación de fenol con H₂O₂ y un catalizador de Fe/CA [14]. Según este esquema los primeros productos de la hidroxilación del fenol son la hidroquinona y el catecol, en equilibrio con sus correspondientes quinonas (para y orto, respectivamente). La oxidación de estos intermedios aromáticos da lugar a la formación del ácido maléico, el cual se oxida para producir los ácidos malónico, oxálico, acético y fórmico, antes de dar lugar a CO₂ y agua. Además, el esquema contempla la posible formación de compuestos poliaromáticos a partir del fenol y los intermedios aromáticos sobre la superficie del catalizador.

Teniendo en cuenta que todos los catalizadores estudiados presentaron la misma ruta de oxidación, a modo de ejemplo en la Figura 4.13 se han representado los intermedios de reacción detectados durante el transcurso de la reacción con el catalizador Fe/CN-1. Como principales intermedios en la oxidación de fenol se detectaron y cuantificaron catecol, hidroquinona y p-benzoquinona, y los ácidos de cadena corta maléico, oxálico, acético y fórmico. Además, se han detectado también resorcinol y los ácidos fumárico y malónico, aunque siempre en concentraciones inferiores a 0,5 mg·L⁻¹, por lo que no se han considerado estos intermedios en el análisis de la reacción.

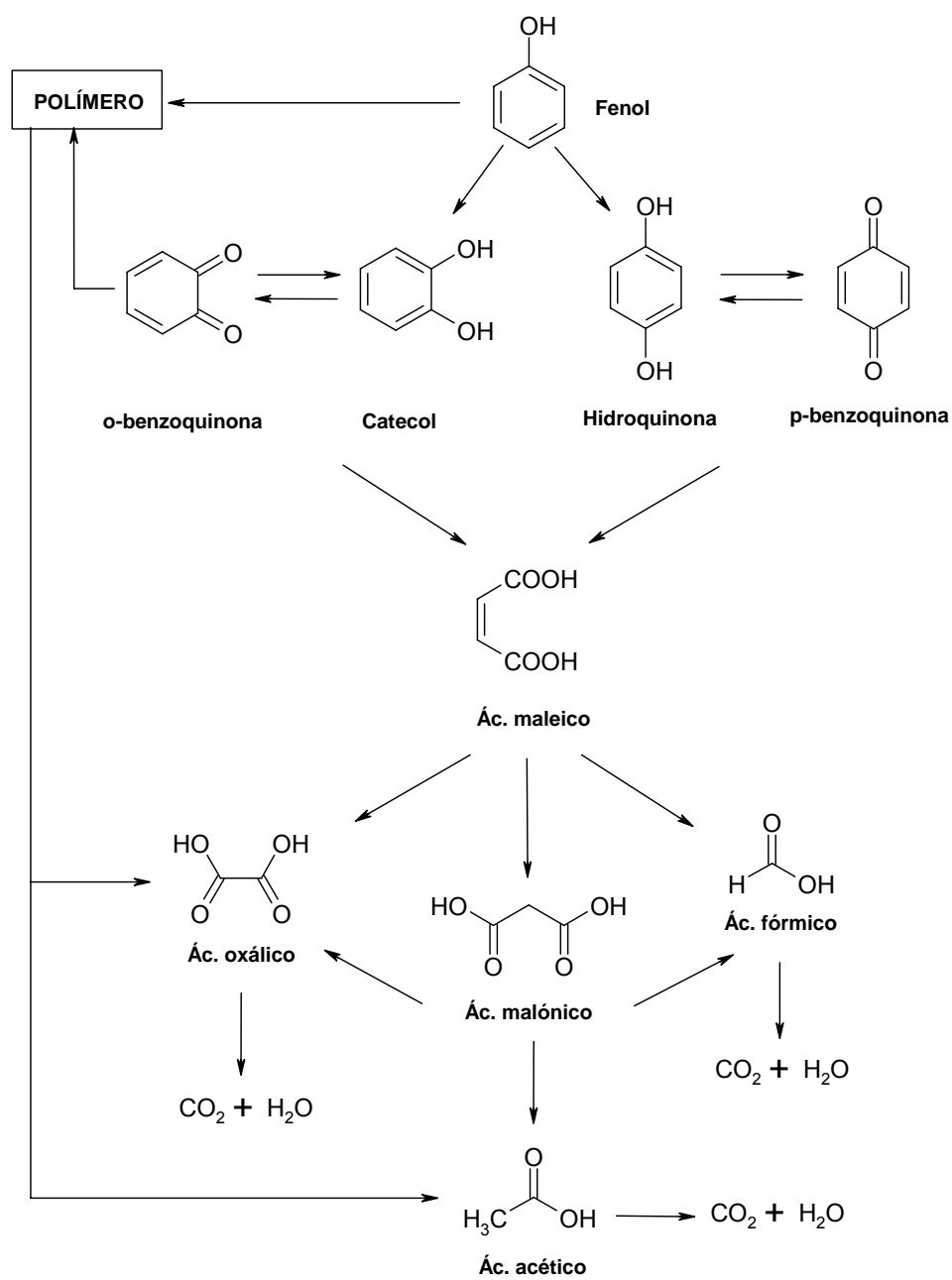


Figura 4.12. Esquema de oxidación de fenol con H_2O_2 y con un catalizador Fe/CA [14]

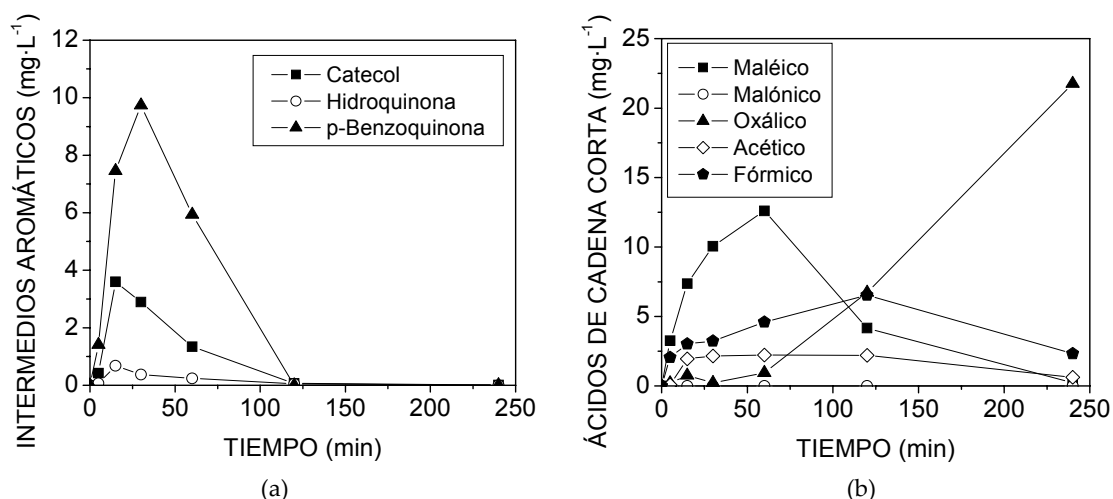


Figura 4.13. Evolución de los intermediarios aromáticos(a) y los ácidos de cadena corta (b) durante la oxidación de fenol con el catalizador Fe/CN-1

De entre los compuestos aromáticos detectados, la p-benzoquinona presenta siempre mayor concentración respecto del catecol y la hidroquinona. El equilibrio hidroquinona/p-benzoquinona se encuentra desplazado hacia la segunda especie debido al carácter reductor del carbón activo empleado como soporte [14]. Las bajas concentraciones de catecol detectadas, respecto al proceso Fenton convencional, pueden deberse a la gran capacidad del carbón activo para adsorber este compuesto [55]. En cuanto a los ácidos orgánicos formados, se observa que el ácido maléico se elimina totalmente al final del proceso, sin embargo permanecen los ácidos acético, fórmico y, sobre todo, oxálico, este último muy refractario al tratamiento [54].

Al comparar los resultados obtenidos con este catalizador y su correspondiente soporte CN, llama la atención que a pesar de presentar una conversión de COT final similar, las concentraciones de intermediarios aromáticos detectadas y de ácidos refractarios al final del proceso son mucho mayores con el catalizador Fe/CN-1. Esto puede ser indicativo de que una gran parte de la eliminación del COT con el carbón CN se debe solo a la adsorción de los compuestos intermediarios formados y no a su oxidación siendo, por tanto, mucho más activo y efectivo el catalizador Fe/CN-1 que su soporte.

En la Figura 4.14 (a) se ha representado para este mismo catalizador, Fe/CN-1, la

concentración de COT medido con el analizador correspondiente y la concentración de COT calculada a partir de la detección del fenol y todos los compuestos intermedios, con el fin de determinar si se están detectando y cuantificando correctamente todas las especies intermedias de reacción. En la Figura 4.14 (b) se ha representado la concentración de COT medida y las concentraciones de fenol, de intermedios aromáticos y de ácidos de cadena corta detectados, en términos de suma de COT, en función del tiempo de reacción.

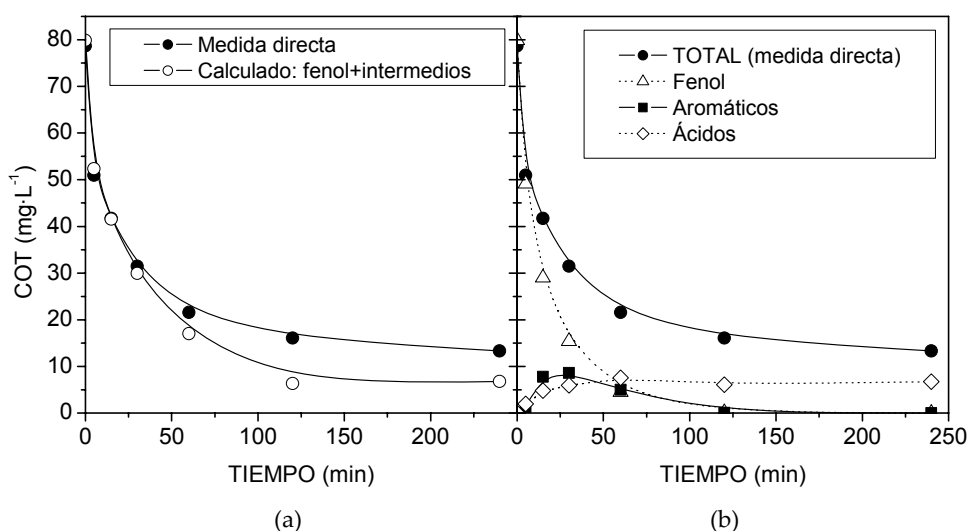


Figura 4.14. (a) Evolución de los valores de COT medido y calculado a partir del fenol y los intermedios detectados. (b) Evolución del COT medido y el correspondiente a fenol, compuestos aromáticos y ácidos de cadena corta detectados durante la oxidación de fenol con el catalizador Fe/CN-1

Puede observarse en primer lugar que los valores de concentración de COT medido y el calculado son muy similares, sobre todo al principio de la reacción y hasta 60 minutos, a partir de este momento las curvas se separan ligeramente, obteniéndose un valor de COT calculado menor al COT medido. Este comportamiento ha sido similar en todos los catalizadores estudiados y puede indicar que hay ciertos intermedios de reacción que no están siendo cuantificados. Sin embargo, la diferencia entre ambos valores de COT no ha superado los 10 mg·L⁻¹ en ningún caso.

En la Figura 4.14 (b) puede apreciarse que es a partir de 60 minutos cuando empieza a detectarse un menor COT calculado que el medido. Esto parece indicar que algún producto de

la degradación de los intermedios aromáticos no ha podido ser detectado. Experimentalmente, según los análisis realizados por HPLC aparecen algunos compuestos no identificados en los cromatogramas y, dados sus tiempos de retención y su espectro UV-Vis, cabe la posibilidad de que se trate de otros ácidos de cadena corta, además de la o-benzoquinona que no ha podido ser cuantificada, pero que sigue una evolución similar al resto de los intermedios aromáticos y desaparece totalmente al final de la reacción. Por tanto, puede asumirse que el COT medido al final de la reacción es debido a distintos ácidos de cadena corta, menos tóxicos que el fenol y susceptibles de ser tratados mediante un proceso biológico convencional [56].

Teniendo en cuenta que en todos los catalizadores se ha observado la misma distribución de los intermedios de reacción, y que las diferencias principales se han producido en su velocidad de degradación, para comparar todos los catalizadores se han representado los valores de COT correspondientes a fenol, suma de intermedios aromáticos y suma de ácidos orgánicos de cadena corta, junto con el COT medido igual que en la Figura 4.14. Estos resultados se muestran en la Figura 4.15.

En primer lugar, debido al efecto de la alta velocidad de descomposición del H_2O_2 con los catalizadores Fe/CC, se observa la paralización de la reacción por falta de H_2O_2 quedando en el medio fenol después de 240 minutos. Con el resto de catalizadores se alcanza siempre eliminación total de fenol en torno a los 120 minutos de reacción. Por otro lado, la concentración de intermedios aromáticos es insignificante tras 120 minutos de reacción, excepto en el caso del catalizador Fe/CM-1 y los soportados sobre el carbón CC. Algunos de estos intermedios aromáticos, como la p-benzoquinona y la hidroquinona, son más tóxicos que el propio fenol [56,57,58], lo que conlleva a que su eliminación sea incluso más importante que la del contaminante de partida.

Aunque la velocidad más alta en cuanto a eliminación de los intermedios aromáticos se obtuvo con el catalizador Fe/CM-2, resultados muy similares se observaron con los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-2. Estos tres catalizadores presentaron una mayor concentración de hierro superficial que el catalizador Fe/CM-1, con el que se obtienen los peores resultados a excepción de los soportados sobre CC. Al final de la reacción se observa con todos los catalizadores Fe/CM y Fe/CN la presencia en el medio de reacción de COT correspondiente a ácidos orgánicos de cadena corta. Entre ellos, el ácido oxálico merece especial atención ya que ha resultado ser uno de los principales responsables de la desactivación de este tipo de

catalizadores por lixiviación de la fase activa de hierro al medio de reacción [4,15,59].

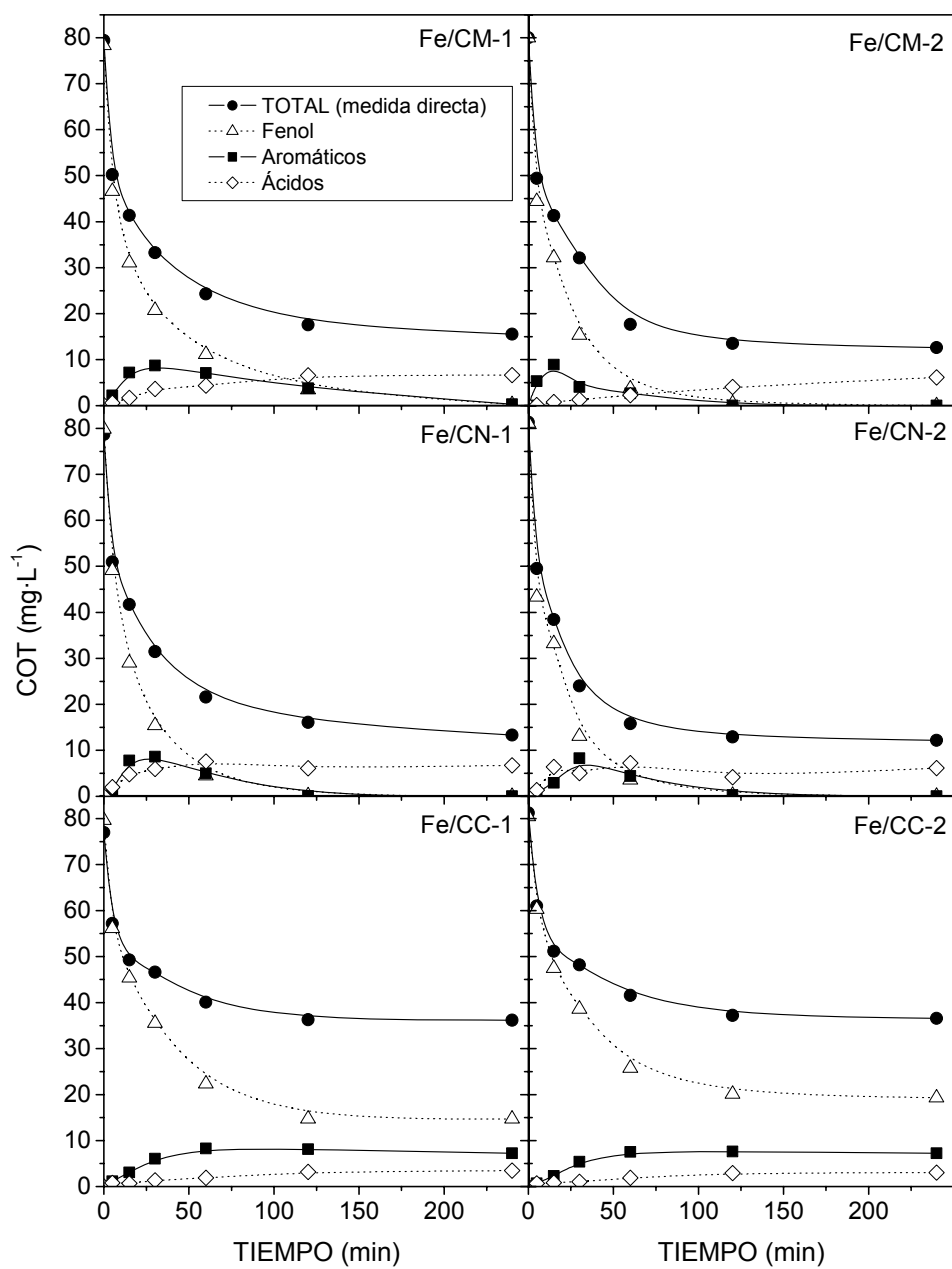


Figura 4.15. Evolución del COT medido y el correspondiente a fenol, compuestos aromáticos y ácidos de cadena corta detectados durante la oxidación de fenol con todos los catalizadores Fe/CA

4.2.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO

Para analizar la lixiviación del hierro durante el transcurso de la reacción, en la Figura 4.16 (a) se ha representado la evolución del hierro lixiviado durante los experimentos de oxidación de fenol.

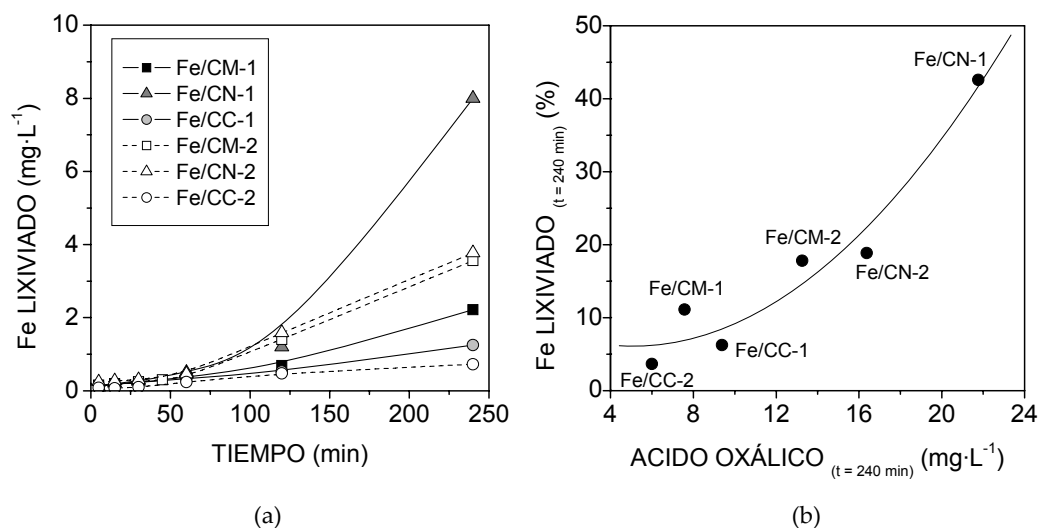


Figura 4.16. (a) Evolución de la concentración de hierro lixiviado durante los ensayos de oxidación de fenol. (b) Hierro lixiviado al final de la reacción en función del ácido oxálico detectado.

En general, a medida que transcurre la reacción y se va avanzando en la ruta de oxidación de fenol, va aumentando la concentración de hierro en el medio con todos los catalizadores. Se observa que el catalizador Fe/CN-1 es el que presentó la mayor cantidad de hierro lixiviado siendo el que mostró también la mayor concentración de ácido oxálico en el medio de reacción.

A pesar de la lixiviación observada, la posible contribución homogénea al proceso global puede considerarse despreciable ya que Zazo *et al.* [15] comprobaron que al poner en disolución la cantidad total de hierro que pueden lixiviar estos catalizadores ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) solo se alcanzaba la mitad de conversión de COT con respecto al proceso heterogéneo. Por tanto, teniendo en cuenta que la máxima concentración de hierro detectada en disolución nunca superó la mitad del hierro total del catalizador ($8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con Fe/CN-1), y que cuando la

concentración de hierro comienza a ser importante se ha agotado prácticamente todo el H_2O_2 , la posible contribución homogénea al proceso de oxidación puede considerarse insignificante en todos los casos.

En la Figura 4.16 (b) se ha representado el porcentaje de hierro lixiviado de cada catalizador en función de la concentración de ácido oxálico detectada al final del experimento (4 horas de reacción). Se observa una fuerte dependencia entre la lixiviación del hierro y la concentración de ácido oxálico formado, como consecuencia de la formación de complejos muy estables entre el hierro y los aniones oxalato [59]. Por otro lado, hay que tener en cuenta que aunque el ácido oxálico pueda considerarse como el máximo responsable de la lixiviación, hay otra serie de factores como el tiempo de contacto, pH ácido del medio, menor fortaleza de la unión metal-soporte, etc. que pueden también contribuir a este fenómeno.

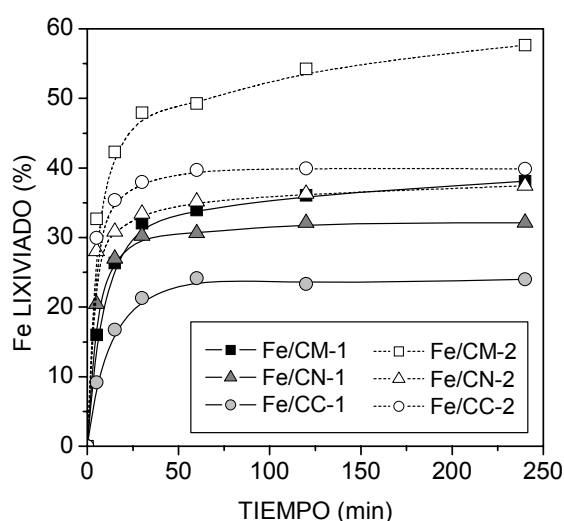


Figura 4.17. Evolución del hierro lixiviado en estudios de estabilidad con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico

Finalmente, para analizar la estabilidad de los catalizadores en presencia de ácido oxálico en las mismas condiciones, se han realizado experimentos poniendo en contacto los catalizadores con una concentración de ácido oxálico de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El resto de las condiciones son iguales a los experimentos de oxidación de fenol. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.17.

Puede observarse que la lixiviación del hierro tiene lugar durante los primeros momentos del contacto con el ácido oxálico y que a partir de 30-40 minutos se mantiene prácticamente constante. Los catalizadores preparados con nitrato de hierro han dado lugar siempre a una menor lixiviación que los correspondientes preparados con pentacarbonilo de hierro. El catalizador más estable ha sido Fe/CC-1 a pesar de tener el hierro distribuido en la superficie más externa. Esto puede deberse a la mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales detectados en el soporte CC, que pueden actuar como centros de anclaje del hierro generando una mayor interacción metal-soporte, impidiendo su lixiviación. De hecho, la mayor cantidad de hierro lixiviado se ha obtenido con el catalizador Fe/CM-2, que presentó el menor contenido en grupos oxigenados superficiales. Por tanto, a medida que aumenta la cantidad de grupos oxigenados del soporte en las etapas de preparación, aumenta la estabilidad del catalizador preparado con nitrato de hierro, mientras que en el caso del pentacarbonilo, los catalizadores Fe/CN-2 y Fe/CC-2 presentan una estabilidad similar. Sin embargo, al comparar el precursor para un mismo soporte, el nitrato de hierro parece dar lugar a una mejor interacción metal-soporte, siendo los catalizadores Fe/CA-1 siempre más estables que sus correspondientes Fe/CA-2. Esto puede estar indicando que el hierro en los catalizadores preparados con pentacarbonilo se encuentre depositado en toda la superficie del carbón activo y no preferentemente unido a determinados grupos oxigenados del soporte, dando lugar a una mayor dispersión pero a una peor estabilidad durante la reacción.

4.2.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN

Con todos los catalizadores estudiados, excepto los Fe/CC, se han obtenido conversiones de COT muy elevadas, entre el 80-85%. Sin embargo, Zazo *et al.* analizaron un catalizador Fe/CA después de la reacción de oxidación con fenol y observaron una disminución cercana al 50% en la superficie específica del mismo [14,15]. Además, un análisis termogravimétrico en nitrógeno con este catalizador usado mostró una pérdida de peso superior a la observada para el catalizador fresco [14,15]. Todo esto apunta a la formación de especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador, lo que indicaría que la disminución del COT no se debe exclusivamente a la mineralización hasta CO₂.

Para analizar este fenómeno se ha llevado a cabo un estudio realizando extracciones del

COT adsorbido en los catalizadores usados. Así, se llevaron a cabo experimentos previos de adsorción de fenol, catecol, hidroquinona y p-benzoquinona sobre un catalizador Fe/CA. Posteriormente, se sometió este catalizador, con cantidades conocidas de orgánico adsorbido, a distintas metodologías de extracción (con metanol, acetonitrilo, acetona y NaOH 1M, a diferentes temperaturas) y se determinó que realizando la extracción con NaOH 1M a la temperatura de 85° C se conseguía extraer entre el 90-95% de la cantidad total adsorbida. Por tanto, todos los catalizadores usados tras 4 horas de reacción fueron sometidos a este tratamiento de extracción, tal y como se explica en el procedimiento experimental, determinando la cantidad de COT desorbida en cada caso. Para cada catalizador usado se realizó un blanco con el catalizador fresco correspondiente.

La proporción de COT que ha permanecido adsorbida en los catalizadores después de su uso se ha determinado según la siguiente expresión:

$$X_{ADS\ FINAL} = \frac{COT_0 - COT_{EXT}}{COT_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (4.1)$$

donde COT_0 es el carbono orgánico total al comienzo de la reacción y COT_{EXT} es el extraído mediante la disolución de NaOH.

Por otro lado, teniendo en cuenta que la cantidad de materia orgánica adsorbida en el catalizador no se ha mineralizado, se ha determinado el porcentaje de mineralización de fenol, X_M , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_M = \frac{COT_0 - (COT_F + COT_{EXT})}{COT_0} \cdot 100 = X_{COT} - X_{ADS\ FINAL} \quad (\%) \quad (4.2)$$

donde COT_F es el detectado en la reacción de oxidación de fenol al final del experimento y X_{COT} es la conversión de COT alcanzada en la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.9.

Además, con fines comparativos se ha incluido en la tabla el porcentaje de fenol adsorbido inicial, $X_{ADS\ 0}$, obtenido a partir de los ensayos de adsorción y la fracción del COT inicial que ha pasado a ácidos de cadena corta, $f_{\text{ÁCIDOS}}$, que se ha determinado a partir del valor

de COT_F detectado restando los valores de $COT_{F\text{ FENOL}}$ Y $COT_{F\text{ AROMÁTICOS}}$, detectados al final de la reacción, es decir:

$$COT_{F\text{ ÁCIDOS}} = COT_F - COT_{F\text{ FENOL}} - COT_{F\text{ AROMÁTICOS}} \quad (4.3)$$

$$f_{\text{ÁCIDOS}} = \frac{COT_{F\text{ ÁCIDOS}}}{COT_0} \cdot 100 \quad (\%) \quad (4.4)$$

Tabla 4.9. Mineralización de fenol y eliminación efectiva alcanzada a las 4 h de reacción

CATALIZADOR	X _{ADS} INICIAL (%)	X _{COT} (%)	X _{ADS} FINAL (%)	X _M (%)	f _{ÁCIDOS} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)
Fe/CM-1	37,3	80,4	24,1	56,3	18,9	75,2
Fe/CN-1	42,7	83,1	23,0	60,1	16,9	77,0
Fe/CC-1	33,0	53,0	21,0	32,0	18,5	50,5
Fe/CM-2	42,5	83,9	26,8	57,1	15,8	72,9
Fe/CN-2	46,7	85,1	26,2	58,9	14,9	73,8
Fe/CC-2	35,7	55,0	23,5	31,5	12,3	43,8

En primer lugar, aunque los valores obtenidos a partir de las extracciones con NaOH solo puedan considerarse semicuantitativos, ya que sólo se extrae entre el 90-95% de la materia orgánica adsorbida, sí que su análisis permite realizar un estudio comparativo de los catalizadores. En todos los casos se han observado porcentajes de materia orgánica adsorbida en los catalizadores después de su uso en torno al 20-30% del COT medido al inicio de la reacción. Esta materia orgánica adsorbida en el catalizador no se ha oxidado y, por tanto, su eliminación no ha sido efectiva.

Mediante análisis por HPLC de la disolución después de la extracción se observó que no contenía fenol aunque sí que se detectaron bajas concentraciones de catecol. Sin embargo, la cantidad de catecol extraída no fue consistente con la totalidad del COT observado. Esto pone de manifiesto que otras especies intermedias han podido quedar adsorbidas en el catalizador, pudiendo tratarse de especies poliméricas debidas al fenómeno de “oxidative coupling” por el que el carbón activo da lugar a la polimerización superficial de los compuestos fenólicos [49,50,51,52,60]. No obstante, es necesario un estudio más profundo de estas disoluciones para poder extraer alguna conclusión acerca de la naturaleza de los compuestos adsorbidos.

Por otro lado, el porcentaje de COT adsorbido en el catalizador usado ($X_{\text{ADS FINAL}}$) fue siempre menor que el porcentaje de fenol inicial adsorbido ($X_{\text{ADS INICIAL}}$), lo que indica que al menos una parte de esta materia orgánica adsorbida inicialmente ha sido oxidada a ácidos orgánicos y/o CO_2 y H_2O .

En cuanto al grado de mineralización alcanzado, puede observarse que los catalizadores soportados sobre el carbón activo CC han presentado el grado de mineralización más bajo, de acuerdo con su menor actividad para la oxidación de fenol y la pérdida ineficaz del H_2O_2 durante la reacción. Sin embargo, el grado de mineralización obtenido con los otros catalizadores presenta solo ligeras diferencias y sus valores se mueven entre el 55-60%, siendo el valor más bajo un 56,3% observado para el catalizador Fe/CM-1 que presentó el peor comportamiento durante la reacción de oxidación de fenol.

Además de la mineralización alcanzada para cada catalizador, es importante analizar los resultados obtenidos en términos de efectividad del tratamiento. De este modo, el objetivo final de este tipo de tratamientos de oxidación avanzada no es la mineralización total del efluente, que resultaría demasiado costoso, sino la transformación de los compuestos más tóxicos y refractarios al tratamiento biológico convencional en productos biodegradables. En este sentido, en la Tabla 4.9 se muestra el porcentaje del COT inicial que se ha transformado en ácidos orgánicos, productos biodegradables en un tratamiento biológico convencional. La fracción de COT inicial que se ha transformado en ácidos orgánicos ha sido siempre mayor en los catalizadores preparados con nitrato de hierro como sal precursora.

A partir de estos resultados se ha definido la eliminación efectiva del contaminante como la proporción del COT inicial que se ha transformado en productos fácilmente degradables en un tratamiento biológico convencional posterior, ácidos orgánicos, o en CO_2 , de forma que dicho parámetro se ha obtenido a partir de la siguiente expresión:

$$ELIMINACIÓN EFECTIVA = X_M + f_{\text{ÁCIDOS}} \quad (\%) \quad (4.5)$$

La diferencia hasta 100 de los valores obtenidos de esta forma engloba por un lado la materia orgánica adsorbida en el catalizador usado y, por otro, el fenol y compuestos aromáticos presentes al final de la reacción. A partir de los valores de la Tabla 4.9 puede

afirmarse que todos los catalizadores preparados con los soportes CM y CN han presentado una eliminación efectiva del fenol superior al 70%. Por el contrario, los catalizadores Fe/CC apenas alcanzan el 50% quedando en el medio fenol y otros intermedios aromáticos que no pueden ser eliminados por un tratamiento biológico convencional. Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados, el catalizador Fe/CN-1 fue el que presentó la mayor eliminación efectiva de fenol con un 77%, y una mineralización que supone un valor del 60,1%.

4.2.3. SELECCIÓN DEL SOPORTE Y PRECURSOR DE HIERRO

En la Tabla 4.10 se han resumido los resultados más relevantes obtenidos con todos los catalizadores para, a partir de estos parámetros, seleccionar tanto el soporte como el precursor de hierro, más adecuados para la preparación de catalizadores Fe/CA y su aplicación en la oxidación de fenol con H_2O_2 .

Tabla 4.10. Resultados más relevantes obtenidos con los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	X _{COT} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)	Uso eficiente H_2O_2 (del 1 al 6)	Eliminación total de fenol y aromáticos en disolución	Estabilidad Fe Lixiviado (%)
Fe/CM-1	80,4	75,2	4	SI	38,3
Fe/CN-1	83,1	77,0	1	SI	32,0
Fe/CC-1	53,0	50,5	5	NO	23,9
Fe/CM-2	83,9	72,9	3	SI	57,8
Fe/CN-2	85,1	73,8	2	SI	37,2
Fe/CC-2	55,0	43,8	6	NO	39,9

Atendiendo a la selección del soporte de carbón activo, dada la rápida velocidad de descomposición de H_2O_2 inefectiva en la oxidación del fenol que presentó el soporte CC, no resulta adecuado para preparar catalizadores Fe/CA para la oxidación de fenol con agua oxigenada. Estos catalizadores dieron lugar siempre a una menor conversión de COT y menor eliminación efectiva del contaminante debido a la pérdida del oxidante desde el inicio de la reacción, a pesar de que el catalizador Fe/CC-1 sea el más estable. Entre los soportes CM y CN, que presentaron propiedades texturales bastante parecidas, la diferencia radica en el contenido en grupos oxigenados superficiales y en sus características estructurales. A pesar de que el soporte CM presentó la menor velocidad de descomposición de H_2O_2 en el capítulo anterior, su

menor contenido en oxígeno superficial ha podido provocar que los catalizadores Fe/CM presentaran siempre una menor estabilidad ante la presencia de ácido oxálico. Por tanto el soporte más adecuado ha sido el carbón comercial CN.

En cuanto al precursor utilizado, aunque el pentacarbonilo de hierro ha dado lugar a catalizadores con una distribución homogénea del hierro y muy alta dispersión, estos catalizadores han sido siempre menos estables ante la presencia de ácido oxálico que los correspondientes preparados con nitrato de hierro. Además, la impregnación con nitrato de hierro ha dado lugar a distinta distribución de la fase activa en función del contenido de grupos oxigenados superficiales, lo que conlleva la ventaja de poder modificar el catalizador según necesidades específicas. Por tanto, se ha seleccionado el nitrato de hierro como sal precursora para los siguientes estudios.

De esta forma, el catalizador Fe/CN-1 preparado con nitrato de hierro sobre el soporte CN supone el punto de partida para los siguientes estudios. Ha presentado una eliminación de COT del 83% y eliminación efectiva del 77% con el mayor grado de mineralización de todos los estudiados (60%) presentando, además, un comportamiento aceptable en cuanto a su estabilidad ante la presencia de ácido oxálico.

4.3. MODIFICACIÓN DEL SOPORTE DE CARBÓN ACTIVO

En el apartado anterior se ha seleccionado el catalizador preparado por impregnación incipiente de nitrato de hierro sobre el soporte CN. Sin embargo, aunque ha sido el más activo en la oxidación de fenol, el catalizador preparado con el carbón activo CC presentó siempre una mayor estabilidad que se atribuyó al mayor contenido en grupos oxigenados superficiales de este soporte. En esta línea, para tratar de mejorar la estabilidad de los catalizadores Fe/CA se prepararon dos soportes, CNO y CNON, oxidados con ácido nítrico a partir del carbón CN, con un mayor contenido en grupos oxigenados como se comprobó en el Capítulo 3 de esta memoria. Sobre estos dos soportes se prepararon los catalizadores mediante impregnación incipiente con disolución acuosa de nitrato de hierro. En la Tabla 4.11 se resumen las características de la preparación de estos catalizadores, junto con el catalizador Fe/CN-1 que se utilizará como referencia.

Tabla 4.11. Estudio comparativo de la modificación del soporte. Método y condiciones de preparación (reproducido parcialmente del Capítulo 2)

CATALIZADOR	%Fe _{NOMINAL}	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
Fe/CN-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CNO-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CNON-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire

4.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Los resultados obtenidos a partir de los estudios de caracterización físico-química de los dos catalizadores con el soporte modificado, Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1 se presentan a continuación. En las tablas y figuras se han añadido los resultados que ya se mostraron en el apartado anterior para el catalizador Fe/CN-1, con fines comparativos.

4.3.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Tabla 4.12 se resumen los resultados obtenidos por análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, así como el contenido en cenizas determinado a partir de los análisis termogravimétricos, el oxígeno calculado por diferencia y el hierro, determinado por ICP-OES.

Tabla 4.12. Análisis químico y elemental de los catalizadores (% peso, base seca)

ELEMENTO	Fe/CN-1	Fe/CNO-1	Fe/CNON-1
C	70,50	76,46	76,47
H	1,71	1,38	1,33
N	1,18	0,90	0,84
S	0,63	0,48	0,56
O*	14,66	14,56	14,45
CENIZAS	11,32	6,22	6,35
Fe	4,09	4,60	3,90

$$* \% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S + \% CENIZAS)$$

En todos los casos se ha introducido una cantidad de hierro cercana al valor nominal del 4%. Por otro lado, el contenido de cenizas medido fue mucho menor en los catalizadores preparados sobre los soportes tratados ya que con este tratamiento se eliminaron por lixiviación

una gran parte de las impurezas inorgánicas que contenía el soporte original CN. La cantidad de oxígeno calculada es muy similar para los tres catalizadores.

4.3.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA

En primer lugar, los análisis por XRD de estos catalizadores han dado lugar a resultados similares a los obtenidos en el apartado anterior, en ningún caso se han observado reflexiones características de fases cristalinas de hierro, apareciendo las bandas correspondientes al carbono grafítico que aparecían en los soportes de carbón activo correspondientes. Por tanto, no se ha considerado relevante presentar los difractogramas.

A partir del análisis por microscopía electrónica de transmisión en modo STEM se ha observado cualitativamente el tamaño de las partículas de hierro en los catalizadores. En la Figura 4.18 se muestran tres micrografías representativas de los tres catalizadores objeto de estudio.

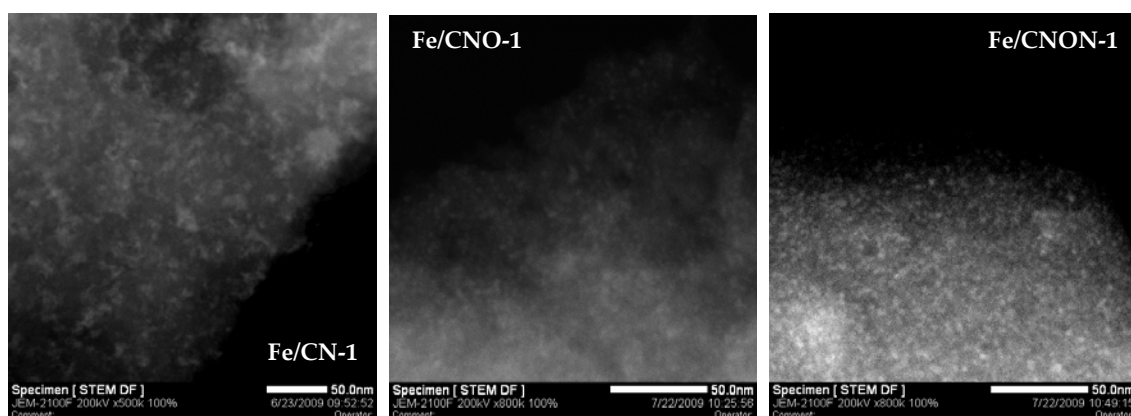


Figura 4.18. Micrografías STEM de los catalizadores Fe/CA: efecto de la modificación del soporte

Cualitativamente puede observarse que el tamaño de las partículas de la fase activa es menor en los catalizadores cuyos soportes fueron oxidados, en comparación con el catalizador Fe/CN-1, que aunque presenta partículas de pequeño tamaño, parecen estar más aglomeradas que en los otros dos. En este sentido, los soportes oxidados han presentado una mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales que pueden aumentar el carácter hidrofílico del carbón y

actuar como centros de anclaje para el hierro y, por tanto, pueden favorecer la dispersión de la fase activa [18,40,61,62].

Por otro lado, los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial en aire de los catalizadores antes de su calcinación se muestran en la Figura 4.19, junto con el catalizador Fe/CN-1.

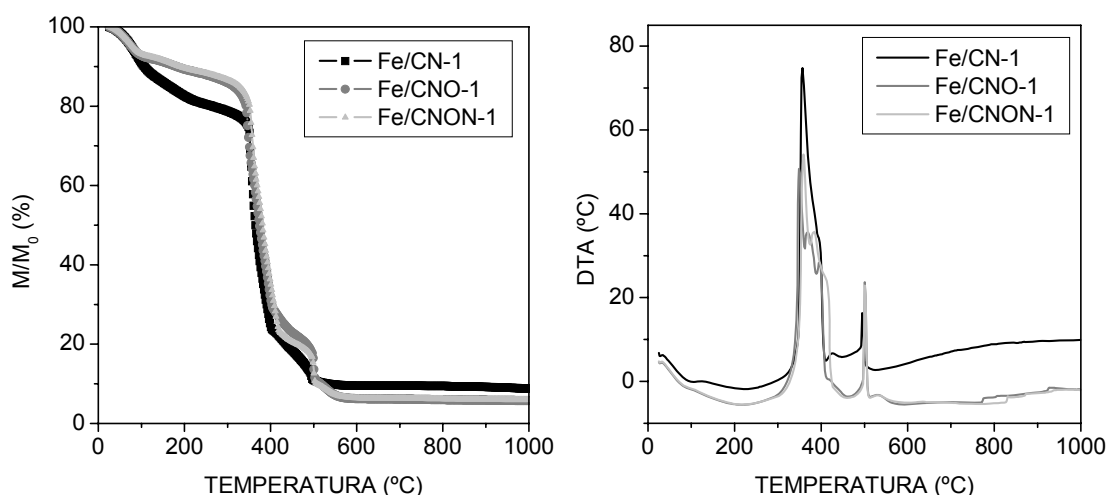


Figura 4.19. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los catalizadores

En primer lugar puede observarse que al haber sometido al tratamiento a los soportes, los correspondientes catalizadores presentan una menor pérdida de peso a baja temperatura que el catalizador Fe/CN-1. Esto podría deberse a que después de someter al carbón CN al tratamiento de oxidación, se calcinó a 200° C, por lo que estos soportes podrían presentar una menor cantidad de especies adsorbidas. Por tanto, las pérdidas de peso observadas a baja temperatura se deberán a la descomposición de los nitratos y la pérdida de humedad [19,20,21]. En general, estos catalizadores no han presentado diferencias significativas con respecto al Fe/CN-1, pudiéndose apreciar también un cambio en la pendiente de la curva M/M_0 junto con un segundo pico exotérmico que se corresponde con la combustión del carbono más ordenado del soporte [22,23,24].

Dado que el tratamiento de calcinación de estos catalizadores también ha sido a 200° C

durante 4 horas, puede considerarse que a esta temperatura se habrán descompuesto los nitratos y que no se produce la combustión del carbón [19]. El hierro depositado se encontrará en forma de óxido de hierro (III). Teniendo en cuenta que no se han detectado fases cristalinas por XRD, este óxido de hierro podría ser amorfo o presentar un tamaño de cristal muy pequeño.

4.3.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA

Los parámetros texturales de los catalizadores con el soporte oxidado junto con los del catalizador Fe/CN-1 se presentan en la Tabla 4.13. Ambos catalizadores, Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1, presentaron isothermas tipo I características de materiales microporosos con un bucle de histéresis tipo H4 indicativo de cierta mesoporosidad, de la misma forma que los soportes de partida [27,28].

Tabla 4.13. Propiedades texturales de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{MICRO} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{EXTERNA} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MICRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MESO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MACRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe/CN-1	883	800	83	0,345	0,158	0,138	0,640
Fe/CNO-1	965	881	84	0,383	0,160	0,141	0,684
Fe/CNON-1	926	868	58	0,376	0,116	0,144	0,636

En general, no se observan diferencias significativas entre los tres catalizadores, siendo lo más apreciable la disminución del volumen de mesoporos y del área externa en el catalizador Fe/CNON-1 con respecto a los otros dos.

4.3.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES

Las propiedades superficiales de los catalizadores se han analizado mediante XPS, TPD y medida del $\text{pH}_{\text{slurry}}$. Los valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ se presentan en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	Fe/CN-1	Fe/CNO-1	Fe/CNON-1
$\text{pH}_{\text{slurry}}$	6,05	3,24	4,31

Los catalizadores preparados con los soportes oxidados presentan un menor valor del

$\text{pH}_{\text{slurry}}$, indicando un carácter superficial más ácido. La acidez es ligeramente inferior en el catalizador Fe/CNON-1. El tratamiento de oxidación del carbón CN dio lugar a superficies más ácidas para los soportes CNO y CNON, lo que ha dado lugar a catalizadores con un mayor carácter ácido.

Por otro lado, los análisis por XPS de las regiones C 1s, O 1s y Fe 2p dieron lugar a espectros similares a los observados para los catalizadores del apartado anterior. Los resultados obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros se muestran en la Tabla 4.15. Además se han calculado las relaciones atómicas O/C y Fe/C [34], valores que también se incluyen en la tabla.

Tabla 4.15. Posición y distribución de las bandas obtenidas por deconvolución de las regiones espectrales C 1s, O 1s y Fe 2p. Relación atómica O/C y Fe/C de los catalizadores con el soporte modificado

PICO	ASIGNACIÓN	DISTRIBUCIÓN DE BANDAS (%)		
		Fe/CN-1	Fe/CNO-1	Fe/CNON-1
C 1s				
284,4	C aromático	42,2	45,3	43,1
285,1	C alifático (defectos)	25,7	20,2	21,8
286,0	C—OH; C—O—C	11,9	12,4	12,5
287,1	C=O	9,4	8,9	7,3
288,5	COOH; COOC	4,0	6,5	6,2
290,5	$\pi\rightarrow\pi^*$	6,8	6,7	9,1
O 1s				
530,0	O—Fe	30,3	20,7	19,9
531,5	C=O	39,3	35,1	35,7
532,9	C—O	19,2	32,9	32,5
534,0	COOH	9,0	7,6	6,7
536,0	H ₂ O adsorbida	2,2	3,7	5,2
Fe 2p				
711,0	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (1)	29,1	22,8	23,7
713,3	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (2)	32,6	28,5	31,8
718,3	Satélite Fe ³⁺	12,7	23,1	16,8
724,4	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (1)	12,7	11,4	11,8
725,6	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (2)	13,0	14,2	15,9
Relación atómica O/C		0,182	0,119	0,112
Relación atómica Fe/C		0,026	0,014	0,008

En primer lugar, a partir de la deconvolución de la región espectral C 1s no se observan diferencias significativas en la distribución de los distintos tipos de enlace entre los tres catalizadores. En la región espectral O 1s, sin embargo, la contribución correspondiente a los enlaces oxígeno-hierro u oxígeno-impurezas inorgánicas disminuye de forma considerable en los catalizadores cuyos soportes fueron oxidados debido posiblemente a un menor contenido en hierro superficial y también a la eliminación de gran parte de las cenizas metálicas de los soportes correspondientes. Por otro lado, en cuanto a la distribución de los distintos grupos oxigenados superficiales, la mayor diferencia se observa en el alto porcentaje de enlaces tipo C=O, correspondientes a grupos de tipo carbonilo, quinona, anhídrido o lactona, etc. de los catalizadores cuyos soportes fueron tratados con HNO₃ con respecto al catalizador Fe/CN-1. Por otro lado, también se observa una ligera disminución del contenido en grupos de tipo ácido carboxílico en los catalizadores Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1.

La relación atómica O/C calculada para estos catalizadores indica un ligero descenso en el contenido en oxígeno superficial en los catalizadores con los soportes oxidados respecto del preparado con el carbón original.

Atendiendo al análisis de la región espectral Fe 2p, en todos los casos el hierro se encuentra en estado de oxidación +3 dada la posición y características de las contribuciones que aparecen en el espectro, resultados que se muestran en la Tabla 4.15. La relación atómica Fe/C calculada indica que existe un menor contenido en Fe superficial en los catalizadores con los soportes tratados, siendo menor en el catalizador Fe/CNON-1. Así, parece que al oxidar los soportes de carbón activo, el mayor contenido en grupos oxigenados superficiales podría favorecer el acceso de la disolución acuosa de nitrato de hierro dentro de la estructura porosa del carbón, al aumentar el carácter hidrofílico del soporte [18,62]. Esto puede dar lugar a la mayor dispersión observada (Figura 4.18) y una mejor distribución del hierro en el catalizador, que podría traducirse en la introducción del hierro en zonas más internas del soporte, dando lugar a una disminución de la relación Fe/C obtenida por XPS.

Por último, el análisis superficial de los catalizadores se ha completado mediante desorción a temperatura programada en N₂. Los perfiles de CO₂ y de CO obtenidos se muestran en la Figura 4.20, comparados con los perfiles correspondientes al catalizador Fe/CN-1. En general, en la curva de CO₂ no se observan diferencias significativas entre los dos catalizadores Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1 más allá de una menor cantidad de CO₂ desorbida por parte de este

último. Sin embargo, sí que puede apreciarse que la contribución de CO_2 del catalizador Fe/CN-1 a baja temperatura, correspondiente a grupos de tipo ácido carboxílico, es mayor que en los otros dos catalizadores. Por otro lado, en las curvas de CO no se aprecian diferencias significativas entre los tres catalizadores, observándose de nuevo la contribución por parte del CO proveniente de la reacción entre el carbón y el Fe_2O_3 en torno a 700°C .

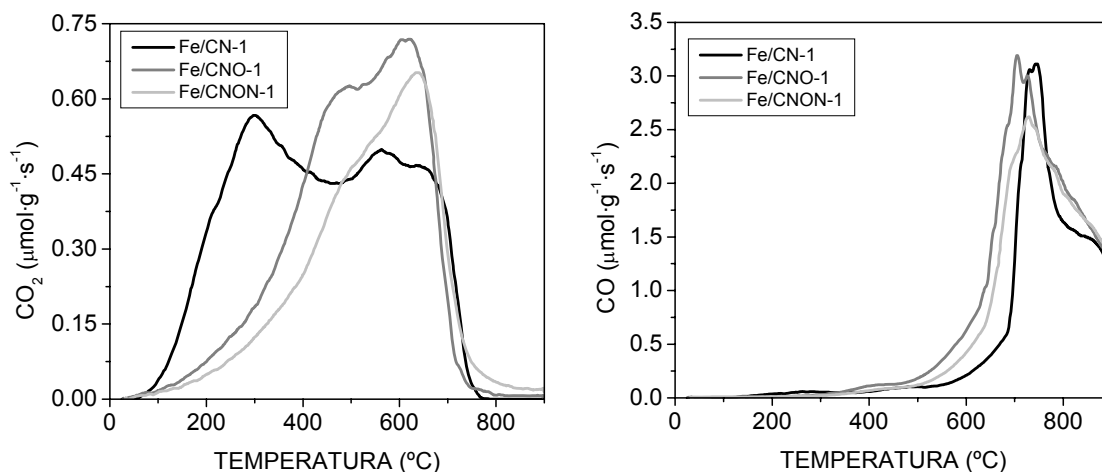


Figura 4.20. Curvas TPD de CO_2 y CO de los catalizadores Fe/CN con el soporte modificado

En este caso también se ha realizado la deconvolución de las curvas TPD de CO_2 con el fin de determinar la distribución de los grupos oxigenados que desorben de esta forma. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.21 y en la Tabla 4.16, junto con las cantidades totales de CO y CO_2 desorbidas en este estudio y junto con los resultados obtenidos para el catalizador Fe/CN-1 con fines comparativos. De nuevo, y teniendo en cuenta las consideraciones realizadas en el apartado anterior, se ha incluido una contribución de CO_2 correspondiente a la reacción entre el carbón y el Fe_2O_3 , que ha resultado ser mucho menor que la cantidad de CO debida a esta reacción.

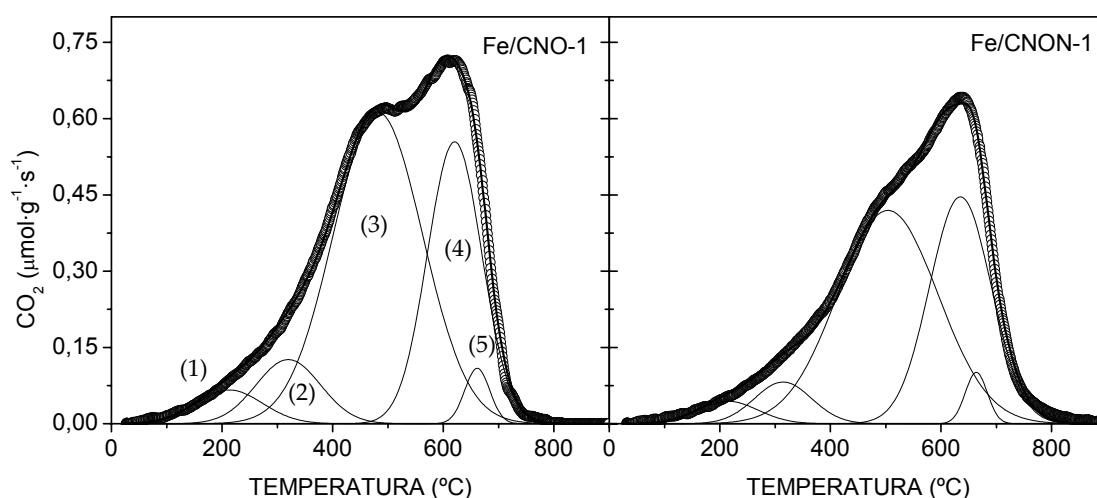


Figura 4.21. Deconvolución de las curvas TPD de CO₂ de los catalizadores con el soporte modificado

Tabla 4.16. Asignación de los grupos oxigenados superficiales por deconvolución de las curvas TPD de CO₂ y cantidades totales desorbidas para cada catalizador Fe/CA

CATALIZADOR	DECONVOLUCIÓN CO ₂						Total CO
		Carboxílicos (1)	Carboxílicos (2)	Anhídridos (3)	Lactonas (4)	Contrib. Fe (5)	Total
Fe/CN-1	(%)	12,5	42,3	33,9	9,3	2,0	
	μmol·g ⁻¹	157	533	427	117	25	1259
Fe/CNO-1	(%)	4,4	8,1	54,7	30,1	2,7	
	μmol·g ⁻¹	59	108	732	403	36	1338
Fe/CNON-1	(%)	3,4	5,9	53,2	34,7	2,8	
	μmol·g ⁻¹	37	65	582	380	31	1095
							3186

En primer lugar, las cantidades totales de CO₂ y CO desorbidas por los catalizadores son mucho mayores que en los correspondientes soportes (Tabla 3.17), por un lado debido a la reacción producida entre el Fe₂O₃ y el soporte y, por otro, debido a la generación de nuevos grupos oxigenados superficiales durante la preparación del catalizador con nitrato de hierro.

En cuanto a la distribución de los grupos oxigenados superficiales, a partir de los resultados obtenidos se observa que el contenido en grupos de tipo ácido carboxílico es mucho

mayor en el catalizador Fe/CN-1 que en los otros dos, como pudo apreciarse en la Figura 4.20. Además, el contenido en este tipo de grupos es inferior en el catalizador Fe/CNON-1 cuyo soporte fue oxidado y sometido a posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XPS. Por otro lado, la concentración de grupos de tipo anhídrido y lactona ha sido creciente en el orden Fe/CN-1 < Fe/CNON-1 < Fe/CNO-1 observándose la misma tendencia en el $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de estos tres catalizadores. Finalmente, la contribución debida al óxido de hierro es muy similar en los tres catalizadores.

4.3.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DE LA OXIDACIÓN DEL SOPORTE

Para establecer las principales diferencias encontradas en los catalizadores Fe/CA y cómo afecta la modificación del soporte CN mediante tratamientos oxidantes, en este apartado se resumen las propiedades más significativas de los catalizadores relacionándolas con las propiedades de los soportes de partida.

En la Tabla 4.17 se muestran, a modo de resumen, las relaciones O/C y Fe/C obtenidas mediante análisis elemental y XPS para los tres catalizadores estudiados en esta sección, con el fin de analizar la distribución tanto del oxígeno como del hierro en la superficie de los catalizadores [29,48].

Tabla 4.17. Relaciones atómicas O/C y Fe/C de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	(O/C) _{global}	(O/C) _{XPS}	(Fe/C) _{global}	(Fe/C) _{XPS}
Fe/CN-1	0,156	0,182	0,012	0,026
Fe/CNO-1	0,061	0,119	0,013	0,014
Fe/CNON-1	0,062	0,112	0,011	0,008

De este modo, al comparar las relaciones $(\text{Fe/C})_{\text{global}}$ y $(\text{Fe/C})_{\text{XPS}}$ se puede observar que mientras que el catalizador Fe/CN-1 presentó una distribución del hierro en su superficie más externa, en una disposición aproximada a cáscara de huevo (Figura 4.8), los catalizadores con el soporte oxidado, Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1, presentan una distribución más uniforme en toda la partícula dada la similitud entre ambas relaciones Fe/C en estos catalizadores. Sin embargo, la distribución del oxígeno parece ser más uniforme en el catalizador Fe/CN-1 mientras que en los

otros dos parece asemejarse más a una distribución de tipo cáscara de huevo.

Tal y como se apuntó en el apartado anterior, la distribución del hierro en la partícula de catalizador podría estar influida por la cantidad, tipos y distribución de grupos superficiales oxigenados del soporte, así como por sus propiedades texturales, antes de la preparación. Por este motivo, en la Tabla 4.18 se han resumido las relaciones O/C calculadas para los tres soportes de carbón activo usados en este estudio.

Tabla 4.18. Relaciones atómicas O/C y área externa de los carbones CN original y oxidados

CARBÓN ACTIVO	(O/C)_{global}	(O/C)_{XPS}	(O/C)_{TPD}	A_{EXTERNA} (m²·g⁻¹)
CN	0,020	0,046	0,019	162
CNO	0,078	0,097	0,044	62
CNON	0,048	0,069	0,025	65

Al comparar estas relaciones O/C para los tres soportes pueden intuirse dos situaciones diferentes. En primer lugar, el soporte original CN presentó una distribución de los grupos oxigenados superficiales del tipo cáscara de huevo con una mayor proporción de los grupos en la superficie más externa de la partícula de carbón activo, ya que su relación (O/C)_{XPS} es más de dos veces la relación (O/C)_{global} encontrada. Sin embargo, la diferencia entre estas relaciones atómicas en los soportes CNO y CNON son mucho menores y, por tanto, presentarán una distribución de los grupos oxigenados más uniforme, de forma que parece que se han creado grupos incluso en la zona más interna de la partícula de carbón. Así, por TPD se ha desorbido prácticamente la totalidad del oxígeno detectado en el carbón CN, mientras que las relaciones (O/C)_{TPD} de los soportes oxidados son mucho menores que su relación (O/C)_{global}, corroborando que una parte del oxígeno se encuentra en microporos más internos.

Esta misma distribución para el oxígeno de los soportes ha sido descrita anteriormente para el hierro de los catalizadores correspondientes. Así, teniendo en cuenta que el área externa de los soportes ha disminuido más de un 50% en los carbones activos oxidados, cabía esperar que los catalizadores Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1 presentaran un mayor contenido en hierro superficial al aumentar los problemas de difusión de la disolución precursora. Sin embargo, los resultados indican lo contrario. Por tanto, puede llegar a pensarse que la creación de nuevos grupos oxigenados superficiales en toda la superficie porosa de los soportes favorece la incorporación del hierro de forma uniforme en toda la partícula de CA, dando lugar a una

mayor dispersión en estos catalizadores [18,39,40,41]. Por el contrario, la distribución de los grupos oxigenados superficiales en el carbón activo CN ha favorecido una distribución del hierro en la parte más externa en forma de cáscara de huevo. De forma gráfica, estas hipótesis se muestran esquemáticamente en la Figura 4.22.

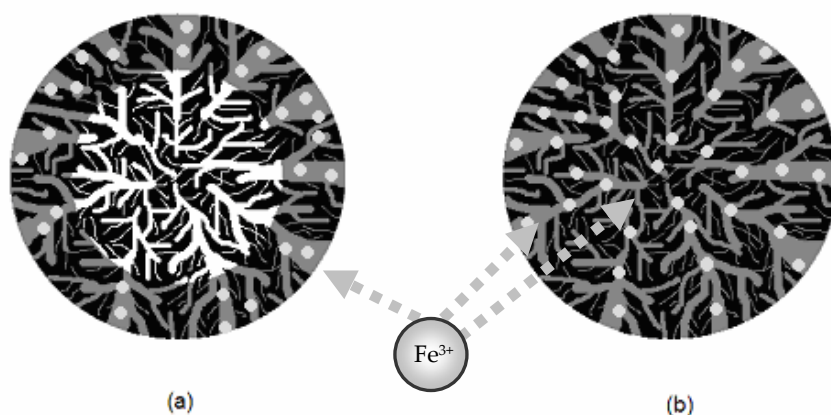


Figura 4.22. Distribución de los grupos oxigenados y el hierro en los catalizadores (a) Fe/CN-1. (b) Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1

En resumen, a partir de los estudios de caracterización realizados los catalizadores objeto de estudio han presentado las siguientes propiedades:

- El contenido total de hierro es similar en todos los catalizadores, alrededor del 4 % en peso.
- Los tres catalizadores han presentado una estructura porosa muy similar, con superficies específicas en torno a los $900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, siendo fundamentalmente microporosos pero con una importante contribución de meso y macroporos al volumen total. No se han observado diferencias significativas en su textura por haber oxidado previamente el soporte.
- La fase activa de todos los catalizadores se encuentra en forma de especies de Fe (III), probablemente Fe_2O_3 amorfo o con tamaños de cristal muy pequeños no detectables por XRD, independientemente del tratamiento de oxidación realizado en

los soportes.

- La distribución de la fase activa en los catalizadores parece estar fuertemente relacionada con la distribución de los grupos oxigenados superficiales de los correspondientes soportes. De esta forma, el tratamiento de oxidación realizado en los soportes dio lugar a una distribución uniforme del hierro en los catalizadores, observándose tamaños de partícula más pequeños y sin aglomerar y, por tanto, mayor dispersión. Por el contrario, el catalizador preparado con el soporte de carbón activo original dio lugar a una distribución del hierro fundamentalmente en la superficie más externa de la partícula de catalizador.
- Por último, el tratamiento del soporte ha favorecido superficies más ácidas en los catalizadores correspondientes, así como diferente distribución de los grupos oxigenados superficiales. De esta forma, el mayor contenido en grupos de tipo lactona y anhídrido dio lugar a menores valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores en el sentido $\text{Fe/CNO-1} < \text{Fe/CNON-1} < \text{Fe/CN-1}$.

4.3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD

Los estudios de actividad catalítica y estabilidad de estos catalizadores con el soporte modificado se han llevado a cabo siguiendo la misma metodología que en el apartado anterior, según las condiciones experimentales descritas en el Capítulo 2. Los resultados obtenidos se presentan a continuación comparándolos con los del catalizador Fe/CN-1 como referencia.

4.3.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

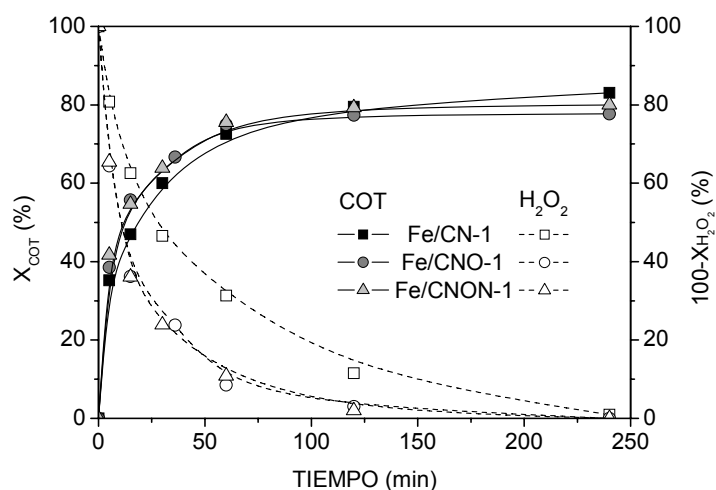
Previamente al estudio de oxidación se ha llevado a cabo el estudio de adsorción de fenol con los catalizadores preparados a partir de los soportes modificados. Los resultados obtenidos a las 4 horas de contacto del catalizador con la disolución de fenol se muestran en la Tabla 4.19 junto con la adsorción del catalizador Fe/CN-1.

Tabla 4.19. Resultados obtenidos en la adsorción de fenol ($t=240$ min)

CATALIZADOR	Fe/CN-1	Fe/CNO-1	Fe/CNON-1
$X_{\text{COT ADSORBIDO}} (\%)$	42,7	34,6	39,5

La capacidad de adsorción de fenol de los catalizadores con el soporte oxidado es menor que en el catalizador Fe/CN-1. El descenso en la cantidad de fenol adsorbido sigue la misma tendencia que los valores de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ observados en estos catalizadores de forma que el catalizador con la superficie más ácida, Fe/CNO-1, dio lugar a la menor capacidad de adsorción de acuerdo a los resultados anteriores y a la bibliografía científica al respecto [49,50,51,52].

Los resultados obtenidos para los experimentos de oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 se muestran a continuación. En la Figura 4.23 se ha representado la evolución de las conversiones de COT y H_2O_2 a lo largo de la reacción con los tres catalizadores.

**Figura 4.23.** Evolución del COT y el H_2O_2 durante los experimentos de oxidación de fenol

Con los catalizadores preparados sobre los soportes oxidados se observa una mayor velocidad en la descomposición del H_2O_2 , al mismo tiempo que una velocidad ligeramente mayor en la eliminación del COT, sin embargo, la conversión final de COT alcanzada es muy similar. En principio, es posible que una mayor dispersión del hierro en los catalizadores Fe/CNO-1 y Fe/CNON-1 pueda favorecer una eliminación inicial más rápida del COT presente en el medio a raíz de una mayor velocidad de descomposición de H_2O_2 a radicales hidroxilo.

En esta línea, la representación de la conversión de fenol frente a la conversión de H_2O_2 de la Figura 4.24 muestra que el consumo de H_2O_2 es menos eficaz en la eliminación de fenol para los dos catalizadores con el soporte oxidado, obteniéndose siempre una menor conversión de fenol para la misma conversión de H_2O_2 . De esta forma es posible que una parte más importante del H_2O_2 se esté descomponiendo para dar lugar a agua y oxígeno molecular, especies que no oxiden la materia orgánica en las condiciones de trabajo. Esto podría estar provocado por el menor contenido en hierro superficial de estos catalizadores, que supondría un acceso más limitado del H_2O_2 a la fase activa, mientras que el contacto con la superficie del soporte de CA estaría más favorecido, a pesar de que una superficie más oxidada en estos catalizadores disminuya la descomposición parásita por parte del carbón activo.

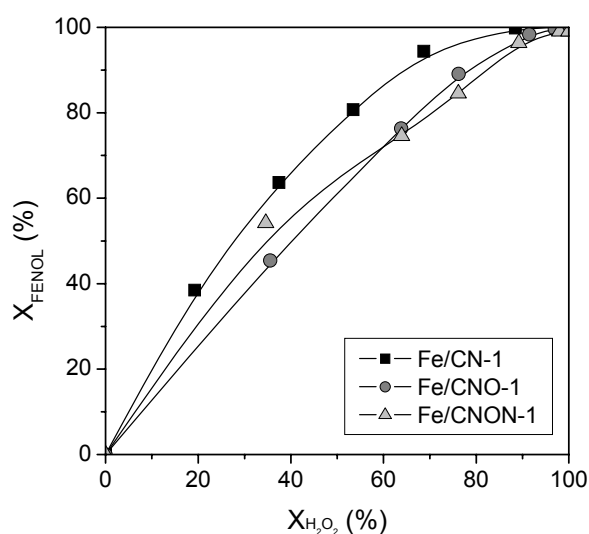


Figura 4.24. Evolución de la conversión de fenol con la conversión de H_2O_2 durante la oxidación de fenol

Nuevamente, con todos los catalizadores se ha observado la misma ruta de oxidación de fenol, con las mismas especies intermedias detectadas, por tanto, con fines comparativos en la Figura 4.25 se ha representado la evolución del COT detectado en disolución y el correspondiente al fenol, intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta medidos en el transcurso de la reacción. En todos los casos se alcanza conversión total de fenol a 120 minutos de reacción, tiempo en el que también se han eliminado los intermedios aromáticos formados. La velocidad de eliminación tanto de fenol como de los intermedios aromáticos es ligeramente mayor en los catalizadores con el soporte oxidado, siendo la más rápida con el catalizador Fe/CNO-1, que dio lugar también a la mayor concentración de ácidos orgánicos en el medio.

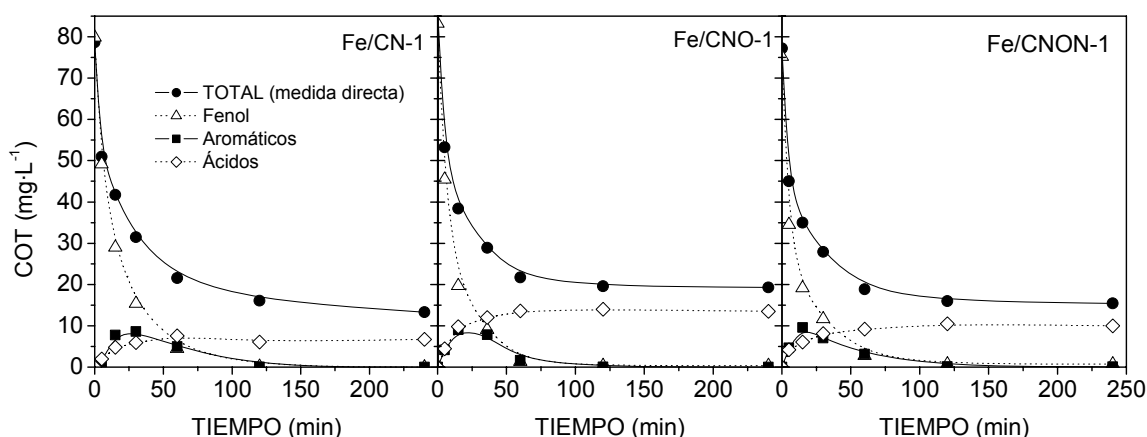


Figura 4.25. Evolución del COT medido y el correspondiente a fenol, compuestos aromáticos y ácidos de cadena corta detectados durante la oxidación de fenol con todos los catalizadores Fe/CA

A raíz de estos resultados, no hay un único factor que permita justificar el comportamiento obtenido con estos catalizadores ya que, no sólo la dispersión de la fase activa, sino también su accesibilidad, además de las características del soporte de carbón activo juegan un papel fundamental en la reacción estudiada. Así, parece que al aumentar la dispersión de los catalizadores oxidados ha aumentado la velocidad de eliminación de fenol e intermedios aromáticos, sin embargo, parece que el incremento en la velocidad de descomposición del H_2O_2 no se debe únicamente a una mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$ como ha quedado patente en los resultados anteriores. De hecho estos resultados indican que se produce también una mayor descomposición parásita a agua y oxígeno, especies inactivas en las condiciones de reacción estudiadas. Para aclarar todos estos efectos se ha estudiado con más detalle la reacción de descomposición del H_2O_2 en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.

4.3.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO

Una de las razones que motivó el tratamiento de oxidación del soporte CN fue que el catalizador preparado por impregnación de nitrato de hierro disuelto con el soporte CC, con mayor contenido en oxígeno superficial, presentó la mejor estabilidad de todos los catalizadores estudiados en el apartado anterior. De esta forma, se ha analizado la lixiviación del hierro de los catalizadores durante la reacción de oxidación de fenol así como en ensayos de estabilidad en presencia de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico, uno de los principales responsables de este proceso. Los

resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.26.

En la Figura 4.26 (a) se observa que la cantidad de hierro lixiviado al medio va aumentando a medida que transcurre la reacción, a consecuencia del aumento de la concentración de ácidos refractarios al tratamiento, en particular, debido al aumento de la concentración de ácido oxálico en el medio de reacción. Por otro lado, como se justificó en el apartado anterior, puede considerarse despreciable la contribución homogénea al proceso estudiado dado que cuando las concentraciones de hierro disuelto comienzan a ser importantes, la concentración de H_2O_2 en el medio es insignificante.

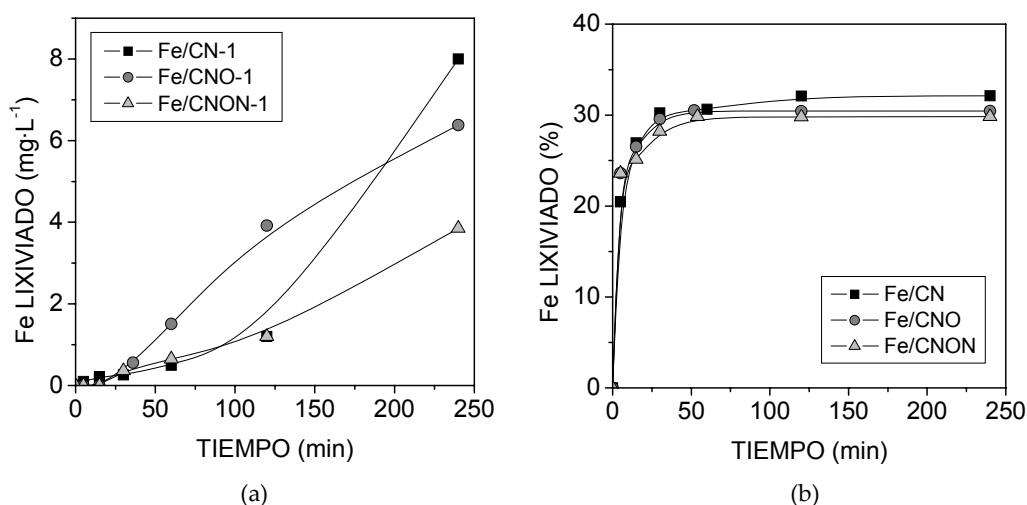


Figura 4.26. (a) Evolución de la concentración de hierro lixiviado durante los ensayos de oxidación de fenol. (b) Evolución del hierro lixiviado en estudios de estabilidad con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores en condiciones similares de pH y concentración de ácido oxálico, los resultados del estudio de estabilidad se muestran en la Figura 4.26 (b). Puede observarse que prácticamente la totalidad del hierro lixiviado se obtiene en los tiempos iniciales del contacto del catalizador con la disolución. Por otro lado, la mejora en la estabilidad observada en los catalizadores cuyo soporte fue oxidado es muy pequeña, inferior al 5 % en el mejor de los casos. Por tanto, los tratamientos de oxidación del soporte no han resultado efectivos en una mayor interacción metal-soporte, contrario a lo que cabía esperar a partir de los resultados del apartado anterior. De esta forma, existirán otras variables que pueden afectar a la mayor o menor estabilidad del catalizador.

4.3.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN

Análogamente a los catalizadores estudiados en el apartado anterior, estos catalizadores usados fueron sometidos a una extracción con NaOH con el fin de calcular los porcentajes de COT adsorbidos después de la reacción y, por tanto, la mineralización alcanzada. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que estos valores son semicuantitativos y solo pueden considerarse para realizar un análisis comparativo de los catalizadores. En la Tabla 4.20 se muestran los resultados obtenidos para estos parámetros, así como los valores relativos a la adsorción inicial de fenol, conversión de COT alcanzada en la reacción de oxidación y la fracción de COT transformado en ácidos orgánicos de cadena corta. Además, de nuevo se ha calculado el porcentaje de eliminación efectiva del contaminante, como la suma del COT mineralizado y el COT transformado a ácidos.

Tabla 4.20. Mineralización de fenol y eliminación efectiva alcanzada a las 4 horas de reacción

CATALIZADOR	X _{ADS} INICIAL (%)	X _{COT} (%)	X _{ADS} FINAL (%)	X _M (%)	f _{ÁCIDOS} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)
Fe/CN-1	42,7	83,1	23,0	60,1	16,9	77,0
Fe/CNO-1	34,6	77,7	21,4	56,3	22,3	78,6
Fe/CNON-1	39,5	80,0	23,9	56,1	20,0	76,1

En primer lugar se observa que el COT adsorbido al final de la reacción en el catalizador supone entre el 20-24% del inicial en todos los casos, obteniéndose valores muy próximos para los tres catalizadores. El valor más pequeño se obtuvo para el catalizador Fe/CNO-1 que, a su vez, presentó la menor capacidad de adsorción de los tres catalizadores. La cantidad de materia orgánica adsorbida en los catalizadores usados es inferior al fenol inicial adsorbido, por tanto, una parte de este COT inicial adsorbido ha podido ser oxidado durante el la reacción.

A partir del COT adsorbido al final de la reacción se ha determinado el porcentaje de COT mineralizado a CO₂ y H₂O. Las diferencias encontradas en el grado de mineralización alcanzado son pequeñas, siendo el catalizador Fe/CN-1 el que presenta el mayor valor, en torno al 60%. Por otro lado, la selectividad a ácidos orgánicos de cadena corta ha sido mayor en el catalizador Fe/CNO-1, con un valor del 22%. A partir de estos resultados, en la eliminación

efectiva del fenol hacia CO₂ o ácidos orgánicos de cadena corta no se han observado diferencias importantes, alcanzándose en todos los casos valores cercanos al 77%.

4.3.3. SELECCIÓN DEL SOPORTE TRATADO

Finalmente, en la Tabla 4.21 se resumen los resultados más relevantes obtenidos de los estudios de actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores Fe/CA estudiados en este apartado, con la finalidad de seleccionar el soporte más adecuado para futuros estudios.

Tabla 4.21. Resultados más relevantes obtenidos con los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	X _{cor} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)	Uso eficiente H ₂ O ₂ (del 1 al 3)	Eliminación total de fenol y aromáticos en disolución	Estabilidad Fe Lixiviado (%)
Fe/CN-1	83,1	77,0	1	SI	32,0
Fe/CNO-1	77,7	78,6	2	SI	30,5
Fe/CNON-1	80,0	76,1	3	SI	29,8

Dadas las similitudes encontradas en el comportamiento de los tres catalizadores en la reacción estudiada, y teniendo en cuenta que la oxidación del soporte no ha mejorado en gran medida la estabilidad de los catalizadores, se ha seleccionado para los siguientes estudios el soporte de carbón activo original CN.

4.4. EFECTO DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En este apartado se ha modificado el porcentaje de hierro introducido en los catalizadores para evaluar cómo afecta esta variable al comportamiento de los sistemas Fe/CA. Teniendo en cuenta que la mayoría de los catalizadores estudiados tienen una actividad catalítica importante, y que en un trabajo previo se observó que otros catalizadores preparados sobre el carbón CM, con menor contenido de fase activa, también fueron muy eficientes en la oxidación de fenol con H₂O₂ [14], se han preparado catalizadores con un 2% de hierro utilizando el carbón activo original CN como soporte.

Por otro lado, la temperatura de calcinación es una variable comúnmente estudiada en

la síntesis y preparación de catalizadores, dado que afecta a las propiedades finales del catalizador. Un trabajo previo con catalizadores Fe/CA para oxidación de fenol demostró que un aumento de la temperatura de calcinación hace aumentar su actividad catalítica [42]. Sin embargo, el intervalo de temperaturas que puede estudiarse en estos catalizadores, en los que la combustión del propio soporte se ve acelerada por la presencia de hierro, es muy limitado. Un análisis termogravimétrico previo del catalizador Fe/CN-1, dio lugar a los resultados que se muestran en la Figura 4.27.

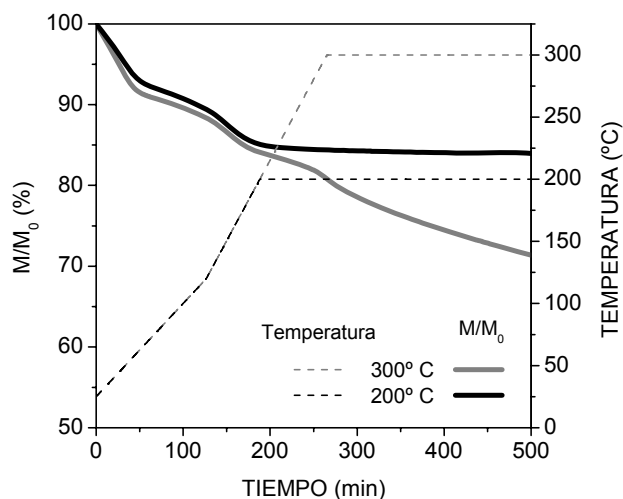


Figura 4.27. TGA en aire simulando dos tratamientos térmicos del catalizador Fe/CN-1

En estos análisis se ha simulado el tratamiento térmico del catalizador con dos temperaturas de calcinación, 200 y 300° C, para evaluar la estabilidad del soporte durante este proceso. Puede observarse que mientras que en el tratamiento a 200° C, tras las pérdidas iniciales de humedad, descomposición de nitratos, etc., el catalizador se mantiene estable, cuando se somete a tratamiento a 300° C, se observa una pérdida de peso del 30% aproximadamente. Por tanto, se ha elegido como temperatura de tratamiento 250° C con el fin de evitar en la medida de lo posible la combustión del soporte, y evaluar si se producen cambios en la actividad y estabilidad de los catalizadores estudiados en este apartado.

Los catalizadores preparados para evaluar la influencia del contenido de hierro y temperatura de calcinación son los que se muestran en la Tabla 4.22, donde se incluye también el catalizador Fe/CN-1 a efectos comparativos.

Tabla 4.22. Estudio comparativo del contenido en hierro y temperatura de calcinación (reproducido parcialmente del Capítulo 2)

CATALIZADOR	%Fe _{NOMINAL}	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
Fe/CN-1	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-3	4	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire
Fe/CN-4	2	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-5	2	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire

4.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Para evaluar los cambios que se han producido en las propiedades de los catalizadores en función de su contenido en hierro y su temperatura de calcinación se han realizado los mismos estudios de caracterización físico-química que en los apartados anteriores. Los resultados se presentan a continuación utilizando como referencia el catalizador Fe/CN-1 con un 4 % de hierro en peso y calcinado a 200° C.

4.4.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Tabla 4.23 se presentan los resultados obtenidos para el análisis elemental y el análisis de hierro mediante ICP-OES. Análogamente a los apartados anteriores, el contenido en cenizas se ha determinado a partir de los análisis termogravimétricos en aire y el porcentaje de oxígeno por diferencia.

Tabla 4.23. Análisis químico y elemental de los catalizadores (% peso, base seca)

ELEMENTO	Fe/CN-1	Fe/CN-3	Fe/CN-4	Fe/CN-5
C	70,50	78,11	81,28	84,38
H	1,71	1,23	0,95	0,76
N	1,18	0,79	0,95	0,53
S	0,63	0,66	0,63	0,71
O*	14,66	7,61	8,65	5,68
CENIZAS	11,32	11,60	7,54	7,94
Fe	4,09	4,2	2,5	2,2

* % O = 100 - (% C + % H + % N + % S + % CENIZAS)

En primer lugar, el contenido en hierro obtenido para todos los catalizadores ha sido similar al nominal deseado. Por otro lado, al introducir una menor cantidad de hierro en los catalizadores con 2%, la cantidad de residuo seco, tras la calcinación, ha sido menor en estos catalizadores.

Cabe destacar, además, que en todos los casos los porcentajes de oxígeno calculados son menores al aumentar la temperatura de calcinación de los catalizadores. Esto puede ser consecuencia de la eliminación de algunos grupos oxigenados más inestables que podrían desorberse incluso en atmósfera de aire durante el tratamiento térmico, como los grupos de tipo ácido carboxílico [42]. Por otro lado, al disminuir la cantidad de hierro introducida también se ha obtenido siempre un menor contenido en oxígeno en los catalizadores correspondientes, lo que puede deberse a la menor concentración de la sal de nitrato de hierro durante las etapas de impregnación que ha producido un menor grado de oxidación del soporte.

4.4.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA

Como en los casos anteriores, en los análisis de los difractogramas obtenidos mediante XRD de estos catalizadores no se han observado reflexiones características de fases cristalinas de hierro, ni siquiera al aumentar la temperatura de calcinación a 250° C.

Para analizar de forma cualitativa el tamaño de las partículas de especies de hierro presentes en los catalizadores, se ha realizado un estudio por microscopía electrónica de transmisión en modo STEM. Después de observar varias fotografías de todos los catalizadores no se apreciaron diferencias significativas al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, de forma que parece que un aumento de solo 50° C no parece afectar al tamaño de las partículas de fase activa. Por tanto, a modo de ejemplo, en la Figura 4.28 se muestran dos micrografías representativas para los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-4, calcinados a 200° C pero con diferente contenido en hierro.

Teniendo en cuenta que por EDX se comprobó que las zonas más claras se corresponden con centros ricos en hierro, a partir del análisis visual se puede apreciar que el catalizador preparado con un 2% de hierro presenta tamaños de partícula más pequeños o, al menos, una menor aglomeración de las partículas observadas. No obstante, al no poder

determinar con claridad los bordes de las partículas en las fotografías, no se ha realizado un análisis cuantitativo que permita determinar la dispersión o la distribución del tamaño de partículas a partir de esta técnica.

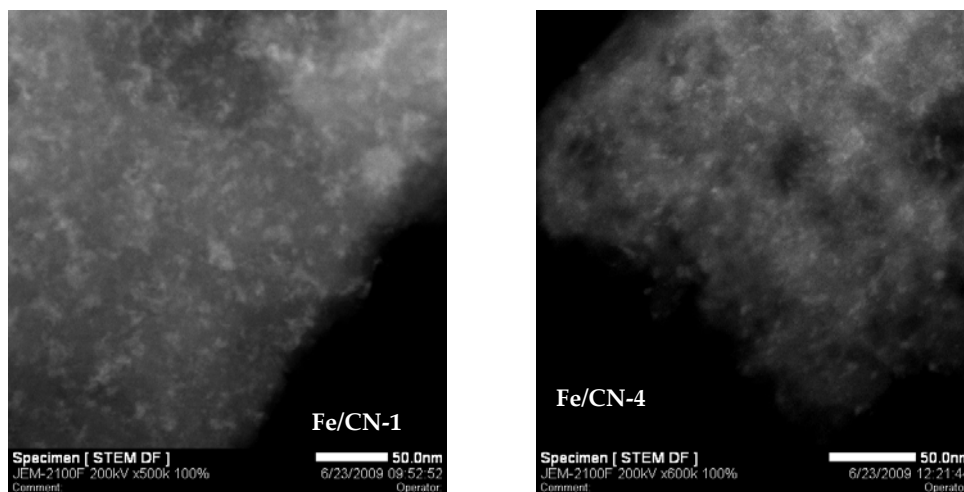


Figura 4.28. Micrografías STEM de los catalizadores Fe/CA: efecto del % de hierro

Por otro lado, los resultados del análisis termogravimétrico y térmico diferencial en aire de los catalizadores antes de su calcinación se muestran en la Figura 4.29.

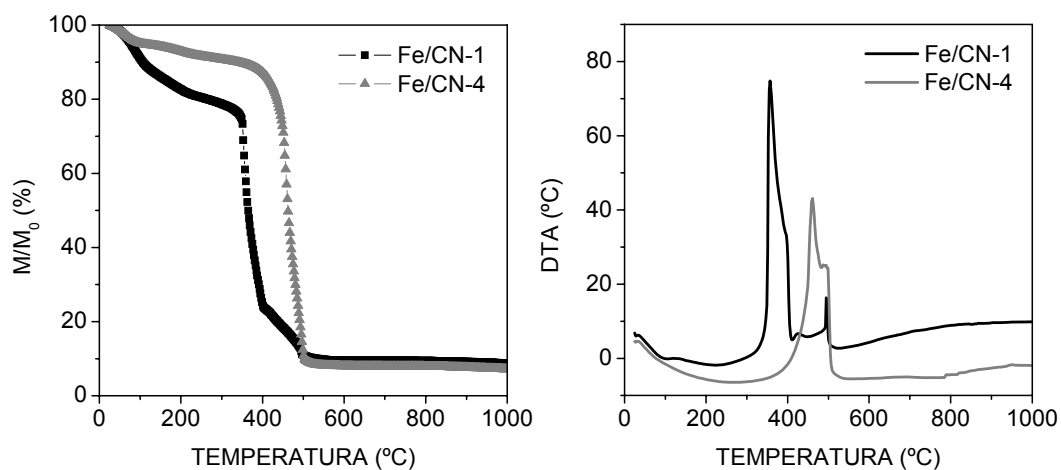


Figura 4.29. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los catalizadores Fe/CA: % de Fe

Cabe destacar que puesto que los catalizadores se han analizado sin calcinar solo se muestran las curvas obtenidas para los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-4, prácticamente idénticas a las de los catalizadores Fe/CN-3 y Fe/CN-5.

En primer lugar, la menor pérdida de peso a baja temperatura observada con el catalizador preparado con un 2% de hierro, asociada a la eliminación de humedad, especies débilmente adsorbidas y descomposición de los nitratos [19,20,21], es consistente con la introducción de la mitad de los nitratos que en el catalizador Fe/CN-1. Por otro lado, un menor contenido en hierro acelera en menor medida la combustión del soporte de carbón activo, observándose la pérdida de peso asociada a este proceso a mayores temperaturas, a partir de 400° C. Por último, dado que los tratamientos de calcinación han sido a 200 y 250° C durante 4 horas, a estas temperaturas se habrá producido la descomposición de los nitratos y, en ningún caso, se producirá la combustión del soporte de carbón activo de forma significativa. El hierro depositado, como en los casos anteriores, podría encontrarse en forma de Fe_2O_3 , aunque al no detectarse fases cristalinas cabe pensar que sea amorfo o con un tamaño de cristal muy pequeño.

4.4.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA

Para evaluar los cambios que pueden haberse producido en la estructura porosa de los catalizadores en función del contenido en hierro y del aumento de la temperatura de calcinación, en la Tabla 4.24 se resumen todos los parámetros texturales calculados para estos catalizadores.

Tabla 4.24. Propiedades texturales de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{MICRO} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{EXTERNA} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MICRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MESO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MACRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe/CN-1	883	800	83	0,345	0,158	0,138	0,640
Fe/CN-3	864	794	70	0,342	0,136	0,130	0,608
Fe/CN-4	927	842	85	0,359	0,178	0,147	0,684
Fe/CN-5	915	824	91	0,357	0,177	0,142	0,676

Todos ellos presentaron isothermas tipo I característica de materiales microporosos con un bucle de histéresis tipo H4 indicativo de cierta mesoporosidad [27,28], como puede observarse por su volumen de mesoporos. Estas características son cualitativamente similares a

las del soporte original CN.

En cuanto a la cantidad de hierro en el catalizador, a pesar de no observarse diferencias muy acusadas, siempre los catalizadores preparados con un 2% de hierro presentaron valores más altos de todos los parámetros texturales. De esta forma, un menor contenido en hierro habrá taponado menos entradas de poros y, además, se habrá producido una menor oxidación del soporte en estos catalizadores de acuerdo con el menor contenido en oxígeno que presentaron. Por otro lado, una mayor temperatura de calcinación no ha provocado diferencias significativas en la estructura porosa de los catalizadores.

4.4.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES

Las características superficiales de estos catalizadores se han analizado mediante XPS, TPD en nitrógeno y medida del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ en disolución. Los valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ se muestran en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. Valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	Fe/CN-1	Fe/CN-3	Fe/CN-4	Fe/CN-5
$\text{pH}_{\text{slurry}}$	6,05	5,78	6,51	6,12

Por un lado, la mayor temperatura de calcinación ha hecho aumentar ligeramente la acidez de los catalizadores, obteniéndose un menor valor de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ independientemente del contenido en hierro. Esto ya fue observado en un trabajo previo y atribuido a distinta distribución en los grupos oxigenados superficiales que se analizará posteriormente [42]. Por otro lado, cuando se introduce una menor cantidad de hierro a los catalizadores, manteniendo constante la temperatura de calcinación, se observa un carácter ligeramente menos ácido en los catalizadores Fe/CN-4 y Fe/CN-5 que ha dado lugar a un valor de $\text{pH}_{\text{slurry}}$ ligeramente superior. Esto puede ser consecuencia de la creación de menos grupos oxigenados al emplear una disolución de nitrato de hierro más diluida en este caso.

El análisis realizado por XPS de las regiones C 1s, O 1s y Fe 2p dio lugar a espectros similares a los obtenidos para el resto de los catalizadores estudiados. Los resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros se muestran en la Tabla 4.26 junto con las relaciones

atómicas O/C y Fe/C determinadas según la metodología descrita en el capítulo relativo al procedimiento experimental [34].

Tabla 4.26. Posición y distribución de las bandas obtenidas por deconvolución de las regiones espectrales C 1s, O 1s y Fe 2p. Relación atómica O/C y Fe/C de los catalizadores

PICO	ASIGNACIÓN	DISTRIBUCIÓN DE BANDAS (%)			
		Fe/CN-1	Fe/CN-3	Fe/CN-4	Fe/CN-5
C 1s					
284,4	C aromático	42,2	47,4	40,1	46,8
285,1	C alifático (defectos)	25,7	18,4	29,2	20,5
286,0	C—OH; C—O—C	11,9	12,3	13,7	13,0
287,1	C=O	9,4	9,5	6,1	6,5
288,5	COOH; COOC	4,0	4,7	4,3	5,9
290,5	$\pi\rightarrow\pi^*$	6,8	7,7	6,5	7,3
O 1s					
530,0	O—Fe	30,3	33,0	29,7	29,0
531,5	C=O	39,3	32,9	41,2	39,3
532,9	C—O	19,2	23,0	18,2	18,7
534,0	COOH	9,0	9,8	9,3	9,8
536,0	H ₂ O adsorbida	2,2	1,3	1,5	3,2
Fe 2p					
711,0	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (1)	29,1	26,5	27,5	28,9
713,3	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (2)	32,6	27,4	30,4	28,0
718,3	Satélite Fe ³⁺	12,7	19,3	13,1	14,6
724,4	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (1)	12,7	13,2	13,8	14,5
725,6	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (2)	13,0	13,7	15,2	14,0
Relación atómica O/C		0,182	0,159	0,118	0,125
Relación atómica Fe/C		0,026	0,025	0,016	0,016

En primer lugar, a partir de la deconvolución de las regiones espectrales C 1s y O 1s no se han observado diferencias significativas en la distribución de los distintos grupos oxigenados superficiales. Sin embargo, sí se puede apreciar el descenso en la relación atómica O/C al disminuir el contenido en hierro del catalizador, independientemente de la temperatura de calcinación empleada. De nuevo, el menor poder oxidante de la disolución más diluida de nitrato de hierro para introducir un 2% del metal en el catalizador, ha podido provocar la generación de una menor cantidad de grupos oxigenados superficiales.

Al analizar la región espectral Fe 2p, de nuevo se observa que el hierro se encuentra en estado de oxidación (III) dada la posición y características de las bandas que aparecen [36,37,38]. Por otro lado, la temperatura de calcinación no parece afectar a la relación atómica Fe/C detectada, sin embargo, sí que un menor contenido en hierro dio lugar siempre a una concentración de hierro superficial menor.

Por último, el análisis superficial de los catalizadores se ha completado mediante experimentos de desorción a temperatura programada en nitrógeno con el fin de determinar la distribución de los grupos oxigenados superficiales presentes en los catalizadores. Los perfiles de CO₂ y CO obtenidos se muestran en la Figura 4.30.

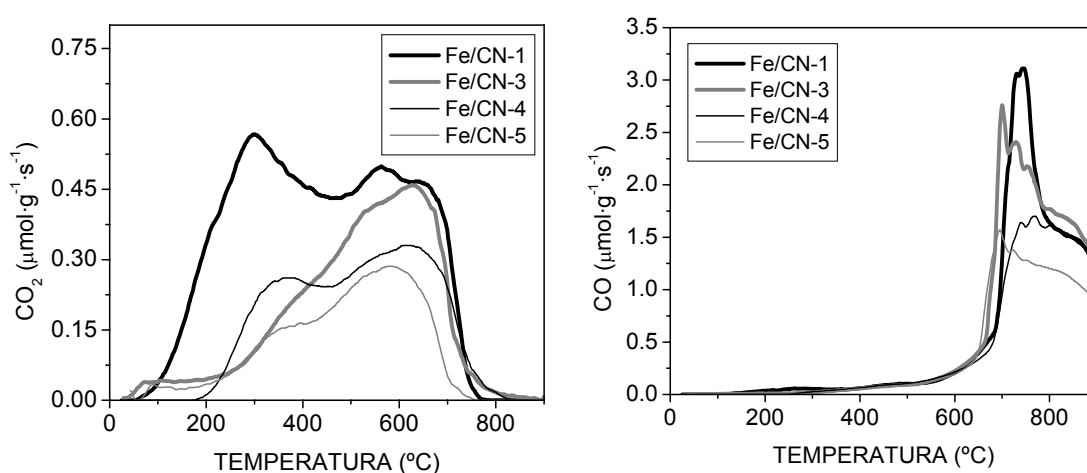


Figura 4.30. Curvas TPD de CO₂ y CO de los catalizadores Fe/CN: influencia de la temperatura de calcinación y contenido en hierro

En cuanto al tratamiento térmico, en los perfiles de CO₂ se observa una menor evolución a baja temperatura al aumentar la temperatura de calcinación. Por otro lado, el menor contenido en hierro ha favorecido una menor generación de grupos oxigenados superficiales que desorben como CO₂. Esto es consistente con la menor concentración de la disolución de nitrato de hierro empleada para la preparación de los catalizadores del 2%, unido a que este menor porcentaje de hierro habrá favorecido en menor extensión la creación de grupos oxigenados superficiales durante el tratamiento térmico en aire que cuando se introduce un 4%. Estos resultados corroboran las observaciones realizadas a partir del análisis elemental y XPS.

En las curvas de CO no se observan diferencias significativas con la temperatura de calcinación. Sin embargo, al introducir la mitad de hierro en los catalizadores, la contribución en torno a 700° C correspondiente a la reacción entre el Fe_2O_3 y el soporte es menor, no llegando a ser la mitad de la obtenida para los catalizadores del 4 % dado que a esta temperatura también pueden desorberse grupos de tipo fenólico que enmascaren esta cuantificación.

La deconvolución de las curvas de CO_2 se ha realizado siguiendo la misma metodología que en los apartados anteriores y ha dado lugar a los resultados que se muestran en la Figura 4.31 y se resumen en la Tabla 4.27, junto con las cantidades de CO y CO_2 totales.

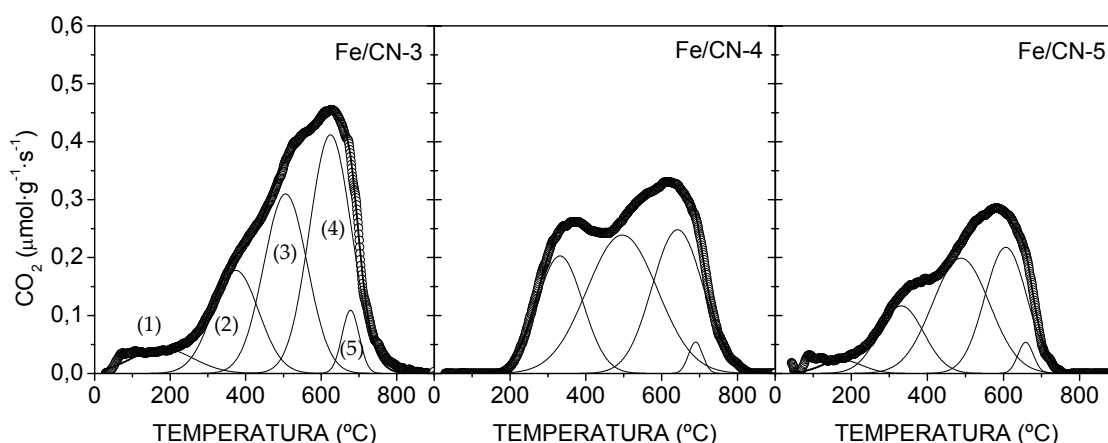


Figura 4.31. Deconvolución de las curvas TPD de CO_2 de los catalizadores Fe/CA: efecto del contenido en hierro y temperatura de calcinación

Tabla 4.27. Asignación de los grupos oxigenados superficiales por deconvolución de las curvas TPD de CO_2 y cantidades totales desorbidas para cada catalizador Fe/CA

CATALIZADOR		DECONVOLUCIÓN CO_2					Total CO
		Carboxílicos (1)	Carboxílicos (2)	Anhídridos (3)	Lactonas (4)	Contrib. Fe (5)	
Fe/CN-1	(%)	12,5	42,3	33,9	9,3	2,0	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	157	533	427	117	25	2732
Fe/CN-3	(%)	5,9	18,8	31,1	39,9	4,3	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	51	163	270	346	37	2794
Fe/CN-4	(%)	0,0	23,5	42,6	32,0	1,9	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	0	178	322	242	14	2155
Fe/CN-5	(%)	2,4	16,9	45,3	32,4	3,0	
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	13	90	242	173	16	1927

En primer lugar, las cantidades totales de CO₂ desorbidas han disminuido al aumentar la temperatura de calcinación en los catalizadores, independientemente del porcentaje de hierro del catalizador, como ya se intuía en los resultados de las curvas TPD (Figura 4.30).

En cuanto a la distribución de los grupos oxigenados superficiales, al comparar los catalizadores sometidos al mismo tratamiento térmico y con distinto porcentaje de hierro, se observa que la diferencia principal radica en la cantidad más que en la distribución de los grupos oxigenados, a excepción del menor contenido en grupos de tipo lactona (pico (4)) del catalizador Fe/CN-1 con respecto al catalizador Fe/CN-4. Por otro lado, la cantidad de grupos de tipo ácido carboxílico, picos (1) y (2), se reduce al aumentar la temperatura del tratamiento térmico debido a su descomposición térmica y/o a su condensación con otros grupos carboxílicos transformarse en grupos de tipo anhídrido o con grupos fenólicos para dar lugar a lactonas [63]. Esto explicaría la mayor proporción de grupos de tipo anhídrido y/o lactona, picos (3) y (4), en los catalizadores calcinados a 250° C.

La acidez superficial de los catalizadores, según los valores de pH_{slurry} medidos, ha aumentado ligeramente al aumentar la temperatura de calcinación. En disolución acuosa, los grupos de tipo anhídrido y lactona sufren hidrólisis dando lugar a grupos de tipo ácido carboxílico y fenólico, lo que explicaría el aumento de acidez. Este fenómeno también ha sido observado en un trabajo previo con catalizadores Fe/CA donde se analizó la influencia de la temperatura de calcinación [42].

Por último, la contribución de CO₂ debida a la reacción entre el óxido de hierro y el carbón activo ha disminuido considerablemente en los catalizadores con un 2% de fase activa, aproximadamente a la mitad que en los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-3. Además, sigue siendo insignificante esta contribución en la desorción de CO₂ frente a la cantidad de CO observada en torno a 700° C, lo que de nuevo confirma que la reacción de reducción del Fe₂O₃ en estos sistemas de Fe/CA va principalmente hacia la producción de CO.

Por tanto, según los resultados obtenidos por XPS, medida de acidez y TPD, una mayor concentración de la disolución precursora de nitrato de hierro y un mayor contenido del metal durante el tratamiento térmico incrementan la cantidad de grupos oxigenados superficiales generados en el catalizador, mientras que la temperatura de calcinación modifica la distribución de estos grupos, cambiando con ello la acidez superficial de los catalizadores.

4.4.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

A continuación se resumen las propiedades más relevantes encontradas en los catalizadores Fe/CA en cuanto a las diferencias que provocan una mayor temperatura de calcinación así como la variación del contenido en hierro. En primer lugar, como viene siendo habitual en este trabajo, la comparación de las relaciones atómicas Fe/C y O/C de los catalizadores puede permitir intuir la disposición de la fase activa en la partícula de catalizador [29,48]. En la Tabla 4.28 se muestran estas relaciones obtenidas mediante análisis elemental y XPS para los cuatro catalizadores estudiados en esta sección.

Tabla 4.28. Relaciones atómicas O/C y Fe/C de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	(O/C) _{global}	(O/C) _{XPS}	(Fe/C) _{global}	(Fe/C) _{XPS}
Fe/CN-1	0,156	0,182	0,012	0,026
Fe/CN-3	0,073	0,159	0,012	0,025
Fe/CN-4	0,080	0,118	0,007	0,016
Fe/CN-5	0,050	0,125	0,006	0,016

La superficie más externa de los catalizadores parece presentar un mayor contenido en oxígeno que el resto de la partícula como se extrae al comparar las relaciones (O/C)_{global} Y (O/C)_{XPS}. Además, de nuevo puede observarse cómo la introducción de una menor cantidad de hierro ha favorecido la generación de menos grupos oxigenados superficiales.

Al comparar las relaciones (Fe/C)_{global} y (Fe/C)_{XPS} de todos los catalizadores se puede intuir una distribución del hierro fundamentalmente en la superficie más externa de la partícula de catalizador, dado que siempre fue más de dos veces mayor la relación superficial calculada por XPS que la obtenida por análisis elemental. Análoga fue también la distribución de los grupos oxigenados superficiales del soporte de partida. Sin embargo, dado que se ha introducido una menor cantidad de hierro en los catalizadores con un 2%, la cantidad de hierro superficial observada por XPS fue menor que en los catalizadores con un 4%. Por otro lado, la temperatura de calcinación no produce cambios en estos parámetros. Dado que todos los catalizadores fueron preparados sobre el mismo carbón activo, el resto de las variables atribuidas a las características del soporte han permanecido constantes.

Los resultados cualitativos obtenidos por microscopía electrónica de transmisión indicaron que en los catalizadores con un 4 % de hierro se producía la aglomeración de partículas de hierro en mayor medida que en los catalizadores con un 2%. A partir de estas observaciones, y de las hipótesis planteadas anteriormente, puede suponerse un esquema ideal para la disposición del hierro en estos catalizadores como el que se muestra en la Figura 4.32.

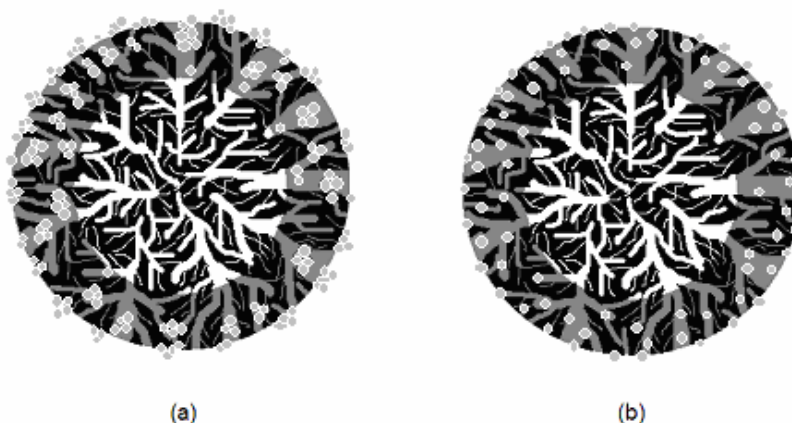


Figura 4.32. Distribución de los grupos oxigenados y el hierro en los catalizadores:
(a) Fe/CN-1 y Fe/CN-3 con 4% de hierro. (b) Fe/CN-4 y Fe/CN-5 con 2% de hierro

Este esquema muestra, por tanto, la disposición de la fase activa de hierro de todos los catalizadores fundamentalmente en la superficie más externa de la partícula con cierta aglomeración cuando se introduce un 4% de hierro en el catalizador.

En resumen, a partir de los estudios de caracterización realizados, los catalizadores han presentado las siguientes características:

- En todos los catalizadores se ha introducido una cantidad de hierro muy próxima al valor nominal deseado.
- Todos los catalizadores han presentado una estructura porosa muy similar, con superficies específicas en torno a los $900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, siendo fundamentalmente microporosos pero con una importante contribución de meso y macroporos al volumen total de poro. La temperatura de calcinación no ha originado diferencias significativas en los parámetros texturales calculados mientras que una menor

cantidad de hierro en el catalizador dio lugar a un ligero aumento en sus propiedades texturales.

- La fase activa de todos los catalizadores se encuentra en forma de especies de Fe (III), probablemente como Fe_2O_3 amorfo o con tamaños de cristal muy pequeños no detectados por XRD, independientemente del contenido en hierro y de la temperatura de calcinación.
- La fase activa se encuentra distribuida principalmente en la superficie más externa de todos los catalizadores, asemejándose a una disposición ideal de tipo cáscara de huevo, independientemente de la cantidad de hierro introducida y de la temperatura de calcinación. Sin embargo, cuando se prepara el catalizador con mayor concentración de hierro parece producirse en mayor extensión la aglomeración de algunas partículas de hierro.
- Por último, una mayor concentración de la disolución precursora de nitrato de hierro y el mayor contenido en metal durante el tratamiento térmico incrementan la cantidad de grupos oxigenados superficiales generados en el catalizador, mientras que la temperatura de calcinación modifica la distribución de estos grupos, aumentando la proporción de anhídridos y lactonas en detrimento de los grupos de tipo ácido carboxílico. Ambas variables, el aumento del contenido en hierro y el aumento de la temperatura de calcinación hacen que se incremente ligeramente la acidez superficial de los catalizadores.

4.4.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD

Los estudios de actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol y estabilidad en ácido oxálico de estos catalizadores se han llevado a cabo según la misma metodología que en los apartados anteriores. Los resultados obtenidos se presentan a continuación utilizando como referencia el catalizador Fe/CN-1 con un 4% de hierro y calcinado a 200° C.

4.4.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

Para discriminar entre el fenómeno de adsorción y la reacción de oxidación de fenol con estos catalizadores se ha realizado un estudio inicial en las mismas condiciones que la oxidación de fenol pero sin H_2O_2 en el medio. Las curvas de adsorción fueron similares que en los catalizadores estudiados anteriormente de forma que se ha alcanzado prácticamente el 95% del fenol adsorbido en los 5 primeros minutos de contacto del catalizador con la disolución. Los resultados del porcentaje de fenol final adsorbido tras 4 horas de ensayo se muestran en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29. Resultados obtenidos en la adsorción de fenol ($t=240$ min)

CATALIZADOR	Fe/CN-1	Fe/CN-3	Fe/CN-4	Fe/CN-5
X_{COT} ADSORBIDO (%)	42,7	40,0	44,7	46,5

La capacidad de adsorción de fenol, en las condiciones estudiadas, se ha incrementado ligeramente en los catalizadores que fueron preparados con un menor contenido en hierro. Así, el menor contenido en grupos oxigenados superficiales y la menor acidez que presentaron estos catalizadores, junto con un ligero aumento de sus propiedades texturales frente a los catalizadores del 4%, pueden ser las causas de este ligero aumento en el fenol adsorbido [49,50,51,52]. Cabe destacar por otro lado, que el aumento en la temperatura de calcinación no ha provocado diferencias significativas entre los catalizadores con un 2 y un 4% de hierro, siendo el catalizador Fe/CN-5 el que presentó la mayor capacidad de adsorción de todos, al mismo tiempo que contenía la menor cantidad de grupos oxigenados superficiales.

Los resultados obtenidos para los experimentos de oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 se muestran en la Figura 4.33, donde se ha representado la evolución de las conversiones de COT y H_2O_2 a lo largo del tiempo de reacción con los cuatro catalizadores analizados.

En primer lugar se observa cómo aumenta la velocidad de eliminación de COT al aumentar la temperatura de calcinación tanto en los catalizadores con un 4% de hierro como en los del 2%. Por otro lado, los catalizadores con menor contenido en hierro han presentado, independientemente de su temperatura de calcinación, mayores conversiones de COT a tiempos más cortos alcanzando también una mayor eliminación de COT al final de la reacción.

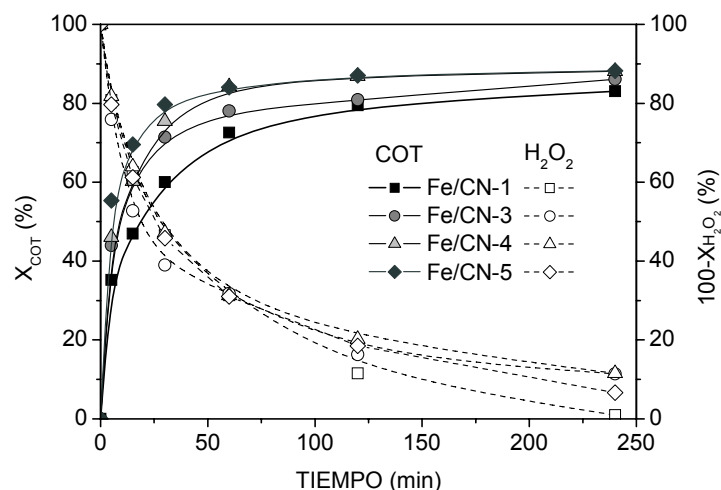


Figura 4.33. Evolución del COT y del H₂O₂ durante los experimentos de oxidación de fenol

Dado que la capacidad de adsorción de todos los catalizadores fue similar, las diferencias observadas en cuanto a la eliminación del COT no se deberán a este fenómeno. Por un lado, se aprecia una cierta mayor velocidad de descomposición de H₂O₂ al aumentar la temperatura de calcinación sobre todo en los catalizadores con un 4% de hierro (Fe/CN-1 y Fe/CN-3), que puede haber dado lugar a la mayor velocidad de eliminación del COT. Por otro lado, puede existir un mejor aprovechamiento del peróxido de hidrógeno tanto al aumentar la temperatura de calcinación como al disminuir el contenido en hierro, dando lugar a catalizadores más activos y efectivos.

De esta forma, en la Figura 4.34 se ha representado la conversión de fenol obtenida frente a la correspondiente conversión de H₂O₂ al mismo tiempo de reacción. Es significativo cómo aumenta la cantidad de fenol eliminado por unidad de H₂O₂ descompuesta en los catalizadores con un 2% de hierro. Esto indica un uso más eficiente del H₂O₂ probablemente gracias a que la descomposición sea más selectiva hacia la formación de radicales hidroxilo en lugar de oxígeno y agua. Sin embargo, un aumento de la temperatura de calcinación no ha dado lugar a diferencias significativas en el aprovechamiento del H₂O₂, observándose simplemente una evolución más rápida de ambos reactivos.

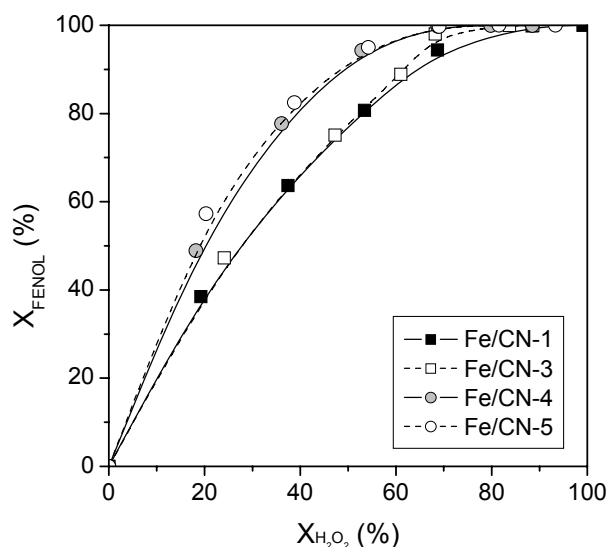


Figura 4.34. Evolución de la conversión de fenol con la conversión de H_2O_2 durante la oxidación de fenol

Así, según las características de los catalizadores, un menor contenido en hierro ha dado lugar a una mayor dispersión, lo cual puede provocar que exista una mayor superficie de fase activa expuesta a los reactantes, a pesar de presentar una menor concentración de hierro superficial observada por XPS.

Con todos estos catalizadores se ha observado la misma ruta de oxidación, detectando en todos los casos p-benzoquinona, catecol e hidroquinona como intermedios aromáticos y los ácidos maléico, oxálico, acético y fórmico. En la Figura 4.35 se muestra la evolución de la concentración de estas especies junto con la evolución del fenol, en términos de COT. Nuevamente se puede apreciar que la velocidad con la que se eliminan tanto el fenol como los intermedios aromáticos es mayor tanto al aumentar la temperatura de calcinación como al disminuir la concentración de hierro en el catalizador. Por otro lado, la producción de ácido oxálico ha sido mayor al aumentar la temperatura de calcinación y en los catalizadores con un 2% de hierro, prácticamente todo el COT al final de las reacciones con Fe/CN-4 y Fe/CN-5 es ácido oxálico detectado en el medio. Así, con estos catalizadores la diferencia entre el COT medido y el detectado a partir de los compuestos en disolución es la más pequeña de todos los catalizadores estudiados.

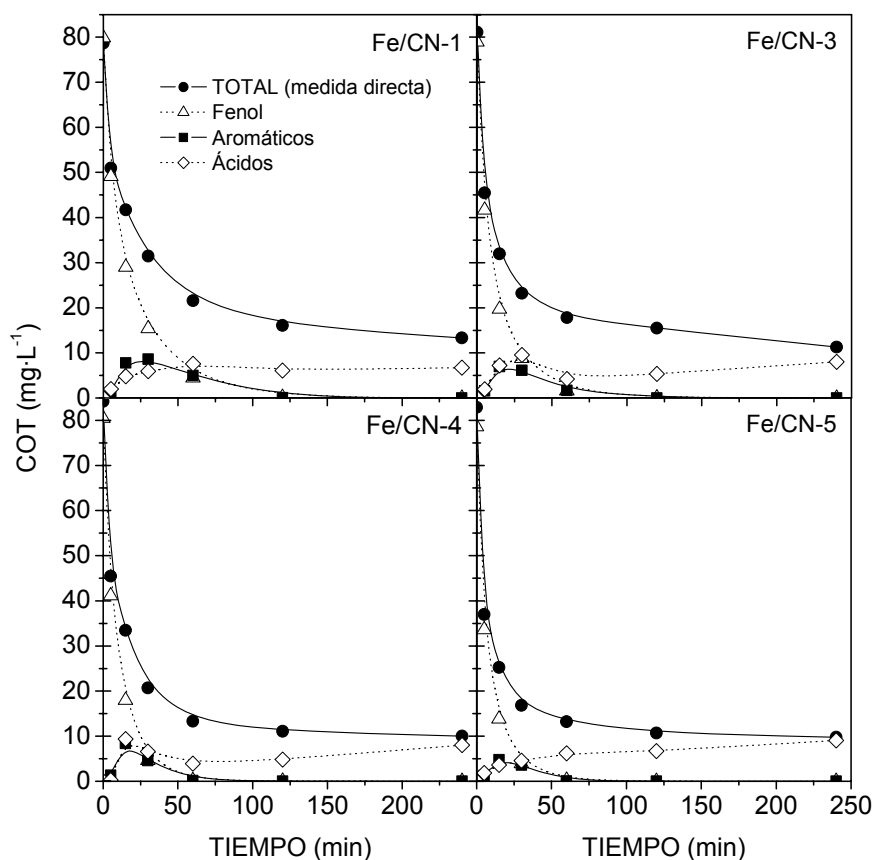


Figura 4.35. Evolución del COT medido y el correspondiente a fenol, compuestos aromáticos y ácidos de cadena corta detectados durante la oxidación de fenol con los catalizadores Fe/CA

4.4.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO

Teniendo en cuenta que una de las principales causas de desactivación de estos catalizadores es la lixiviación del hierro debido a la presencia de ácido oxálico en el medio, se ha analizado este efecto, tanto en la reacción de oxidación de fenol, como en ensayos de estabilidad en presencia de ácido oxálico. La concentración de hierro lixiviado en ambos casos para todos los catalizadores se muestra en la Figura 4.36.

Como ocurrió para el resto de los catalizadores, la cantidad de hierro lixiviado durante la oxidación de fenol ha ido aumentando a medida que avanza la reacción, principalmente como consecuencia del aumento de la concentración de ácido oxálico en el medio [15]. La

contribución homogénea al proceso puede considerarse despreciable en todos los casos ya que cuando la concentración de hierro disuelto en el medio comienza a ser importante, la reacción está muy avanzada y la concentración de H_2O_2 es pequeña.

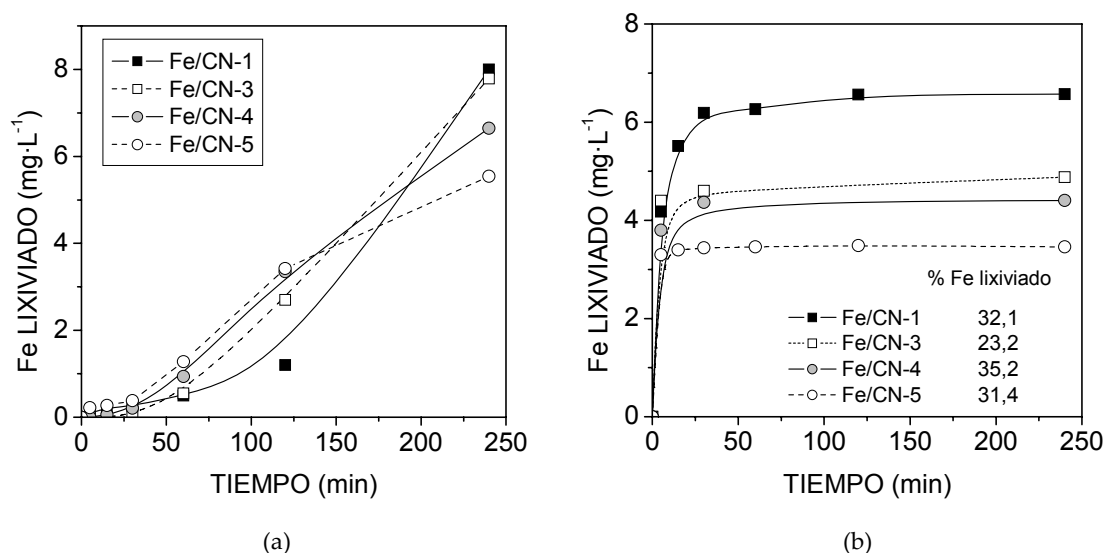


Figura 4.36. Evolución de la concentración de hierro lixiviado: (a) durante los ensayos de oxidación de fenol y (b) durante los ensayos de estabilidad con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico

Por otro lado, para evaluar la estabilidad de los catalizadores ante la presencia de ácido oxálico, en las mismas condiciones de tiempo de contacto y concentración, se han realizado los ensayos de estabilidad con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico y en las mismas condiciones que la reacción de oxidación de fenol. Los resultados son los que se muestran en la Figura 4.36 (b).

En todos los casos se observa que la cantidad de hierro lixiviado disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, efecto mucho más significativo en los catalizadores preparados con un 4% de hierro. De esta forma, parece que al aumentar la temperatura de calcinación se favorece la interacción metal-soporte de forma que la unión del hierro al carbón activo es más efectiva y el catalizador es más estable. Por otro lado, el menor contenido en hierro ha dado lugar siempre a una menor cantidad de hierro lixiviado. Así, el catalizador Fe/CN-5 con un 2% de hierro y calcinado a 250°C ha dado lugar a la menor concentración de hierro lixiviado en el medio de reacción, aunque en términos porcentuales ha perdido aproximadamente un 30% del metal a lo largo del proceso.

4.4.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN

Todos los catalizadores usados fueron sometidos a la extracción con NaOH con el fin de calcular los porcentajes de COT adsorbidos después de la reacción y, por tanto, determinar el grado de mineralización alcanzado, con fines comparativos. En la Tabla 4.30 se muestran los resultados obtenidos para el porcentaje de adsorción final, mineralización, así como las conversiones de COT alcanzadas en la reacción de oxidación de fenol y en los ensayos de adsorción. Además se ha determinado la fracción de COT transformado en ácidos orgánicos al final del proceso y se ha calculado la eliminación efectiva del contaminante como la suma del COT mineralizado y el COT transformado a ácidos.

Tabla 4.30. Mineralización de fenol y eliminación efectiva alcanzada a las 4 horas de reacción

CATALIZADOR	X _{ADS} INICIAL (%)	X _{COT} (%)	X _{ADS} FINAL (%)	X _M (%)	f _{ÁCIDOS} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)
Fe/CN-1	42,7	83,1	23,0	60,1	16,9	77,0
Fe/CN-3	40,0	86,1	24,1	62,0	13,9	75,9
Fe/CN-4	44,7	88,1	28,4	59,7	11,9	71,6
Fe/CN-5	46,5	88,3	25,3	63,0	11,7	74,7

Se observa que el COT adsorbido en el catalizador al final del proceso supone entre el 20-30% del inicial en todos los casos, obteniéndose solo ligeras diferencias entre los valores calculados. La cantidad de materia orgánica adsorbida en los catalizadores de nuevo es menor que la cantidad de fenol adsorbida inicialmente, lo que indica que una parte del COT que se adsorbe al principio de la reacción puede ser oxidada durante el transcurso de la reacción.

En cuanto al grado de mineralización alcanzado con estos catalizadores, las diferencias observadas son pequeñas, siendo el catalizador Fe/CN-5 el que presenta el mayor porcentaje en torno al 63%. Por otro lado, la fracción de COT que ha dado lugar a ácidos al final de la reacción ha sido mayor en el catalizador Fe/CN-1, con casi el 17%, lo que hace que la eliminación efectiva del contaminante haya sido relativamente mayor en este caso. No obstante, las diferencias encontradas son muy pequeñas, y dada la incertidumbre existente en la extracción con NaOH, las conclusiones extraídas de este estudio solo se pueden utilizar para comparar los catalizadores entre sí. De esta forma, parece que el menor contenido en hierro de los

catalizadores ha disminuido la cantidad total de ácidos formados al final del tratamiento, mientras que una mayor temperatura de calcinación ha hecho aumentar el grado de mineralización independientemente del contenido en hierro del catalizador.

4.4.3. SELECCIÓN DEL CONTENIDO EN HIERRO Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En la Tabla 4.31 se resumen los resultados más relevantes obtenidos de los estudios de actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores Fe/CA en función del contenido en hierro y de la temperatura de calcinación.

Tabla 4.31. Resultados más relevantes obtenidos con los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	X _{COT} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)	Uso eficiente H ₂ O ₂ (del 1 al 4)	Eliminación total de fenol y aromáticos en disolución	Estabilidad Fe Lixiviado (mg·L ⁻¹) / (%)
Fe/CN-1	83,1	77,0	2	SI	6,5 / 32,0
Fe/CN-3	86,1	75,9	2	SI	4,8 / 23,2
Fe/CN-4	88,1	71,6	1	SI	4,4 / 35,2
Fe/CN-5	88,3	74,7	1	SI	3,4 / 31,4

Un aumento en la temperatura de calcinación a 250° C ha hecho aumentar la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de fenol, sin embargo, el consumo del H₂O₂ ha sido igual de eficiente durante la reacción. Además, en todos los casos ha mejorado la estabilidad del catalizador ante la presencia de ácido oxálico.

Un menor contenido en hierro, independientemente de la temperatura de calcinación, ha dado lugar a catalizadores más activos y a un mejor aprovechamiento del H₂O₂ durante la reacción debido probablemente a una mayor cantidad de fase activa expuesta gracias a una mejor dispersión.

De esta forma, el catalizador Fe/CN-5 con un 2% de hierro y calcinado a 250° fue el más activo, alcanzando la eliminación total de fenol e intermedios aromáticos a 60 minutos de tiempo de reacción, con una mineralización del 63% y una eliminación efectiva del contaminante en torno al 75%. Además, dio lugar a la menor concentración de hierro en disolución, tanto durante la reacción de oxidación de fenol como durante el estudio de

estabilidad. Por tanto, se han seleccionado las condiciones: 2% de hierro y temperatura de calcinación de 250° C para el siguiente estudio, enfocado a la optimización de la estabilidad del catalizador Fe/CA.

4.5. MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

Hasta el momento, todos los catalizadores se han preparado utilizando el método de impregnación húmeda incipiente, que resulta sencillo y reproducible, permitiendo introducir la cantidad de metal deseada. Sin embargo, aunque la mayoría de los catalizadores han presentado una actividad catalítica aceptable, la inestabilidad por lixiviación del hierro sigue siendo uno de los principales problemas, incluso con las mejoras alcanzadas en los apartados anteriores. Por este motivo, habiendo observado que determinados grupos superficiales pueden favorecer las uniones entre el hierro y el catalizador, y que además la presencia de grupos oxigenados superficiales ácidos pueden disminuir la descomposición inefectiva del agua oxigenada por parte de la superficie del carbón activo, se ha preparado un catalizador mediante impregnación incipiente sucesiva de cantidades parciales de la fase activa, con nitrato de hierro como precursor, tal y como se detalla en el Capítulo 2. En este sentido, la primera etapa de impregnación y calcinación producirá un aumento en el contenido en grupos oxigenados superficiales, mayor incluso que el tratamiento con ácido nítrico, grupos que podrían servir como centros de unión para el hierro de la segunda etapa de impregnación.

Este catalizador con un 2% de hierro nominal se comparará con el catalizador Fe/CN-5 del apartado anterior. En la Tabla 4.32 se resumen la nomenclatura y condiciones de preparación de estos catalizadores.

Tabla 4.32. Estudio comparativo de otros métodos de incorporación del hierro
(reproducido parcialmente del Capítulo 2)

CATALIZADOR	%Fe _{NOMINAL}	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
Fe/CN-5	2	Imp. Incip.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire
Fe/CN-6	2	Imp. Suces.	Fe(NO ₃) ₃	250° C, 4h, Aire

4.5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Para evaluar las propiedades de este catalizador se han realizado los estudios de caracterización físico-química cuyos resultados se muestran a continuación. Se ha utilizado como referencia el catalizador Fe/CN-5 del apartado anterior y sus resultados se incluirán con fines comparativos.

4.5.1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA

En la Tabla 4.33 se presentan los resultados obtenidos para el análisis elemental y el análisis de hierro mediante ICP-OES. Análogamente a los apartados anteriores el contenido en cenizas se ha determinado a partir de los análisis termogravimétricos en aire y el porcentaje de oxígeno por diferencia como aparece debajo de la tabla.

Tabla 4.33. Análisis químico y elemental de los catalizadores (% peso, base seca)

ELEMENTO	Fe/CN-5	Fe/CN-6
C	84,38	83,61
H	0,76	0,88
N	0,53	0,66
S	0,71	0,59
O*	5,68	5,50
CENIZAS	7,94	8,76
Fe	2,2	2,2

$$* \% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S + \% CENIZAS)$$

No se observan diferencias significativas en las proporciones de los elementos presentes en ambos catalizadores, siendo el contenido en hierro muy próximo al 2% deseado.

4.5.1.2. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA

Como en los casos anteriores, en los análisis por XRD del catalizador preparado por impregnación incipiente sucesiva no se han observado reflexiones características de fases cristalinas de hierro, a pesar de que fue sometido a dos procesos de calcinación.

Para analizar de forma cualitativa el tamaño de las partículas de fase activa en los catalizadores se ha realizado un estudio por microscopía electrónica de transmisión en modo STEM. En la Figura 4.37 se muestran dos micrografías representativas.

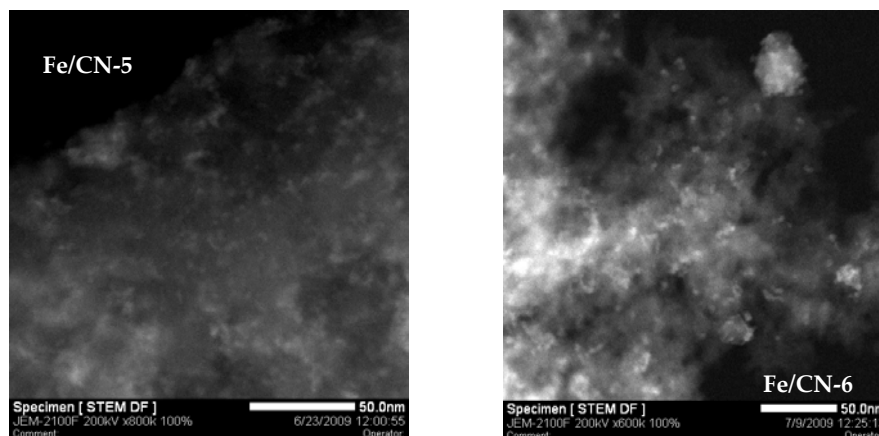


Figura 4.37. Micrografías STEM de los catalizadores Fe/CA: modificación del método de preparación

Al realizar la preparación del catalizador en dos etapas sucesivas de impregnación incipiente con nitrato de hierro, se observan partículas muy pequeñas de hierro, por debajo de 5 nm aunque sus bordes no quedan bien diferenciados. En algunas zonas se puede apreciar la acumulación de algunas partículas, aunque este fenómeno se observó en menor medida que en los catalizadores con el 4% de hierro del apartado anterior. De esta forma, parece que la dispersión es menor al preparar el catalizador por impregnación sucesiva, aunque visualmente no se han observado diferencias significativas.

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial en aire de estos dos catalizadores antes de su calcinación ha dado lugar a los resultados que se muestran en la Figura 4.38.

Ambos catalizadores han presentado un comportamiento térmico muy similar. Se produce una pérdida de peso a baja temperatura asociada a la pérdida de humedad, especies débilmente adsorbidas y descomposición de los nitratos [19,20,21]. A partir de 400° C aproximadamente comienza a producirse la combustión del carbón activo utilizado como soporte, con la consecuente aparición de un pico exotérmico en la curva DTA en los dos casos. Como la combustión del carbono se produce algo más rápido en el catalizador Fe/CN-6, la

separación entre la combustión del carbono más ordenado y el más amorfo es mayor en este caso, apareciendo claramente un segundo pico exotérmico en la curva del DTA mientras que en el caso del catalizador Fe/CN-5 aparece solapado.

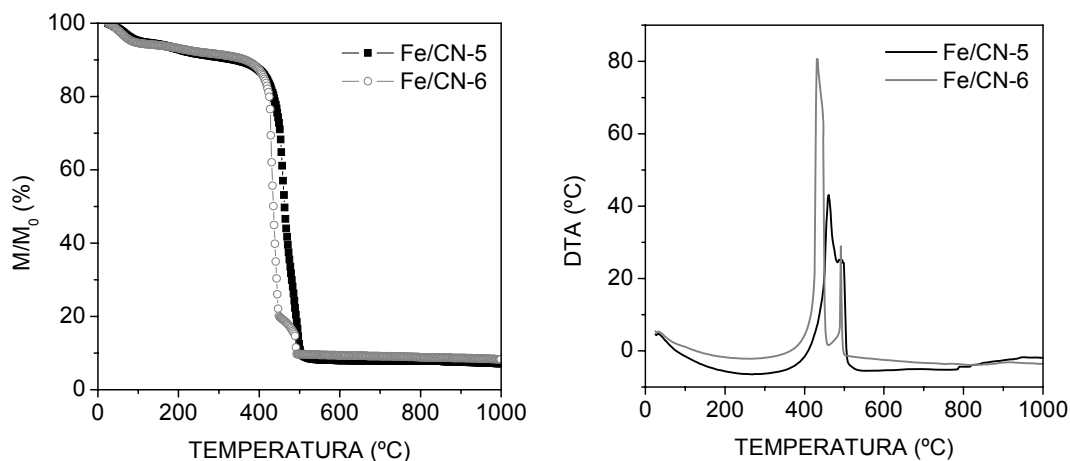


Figura 4.38. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial en aire de los catalizadores Fe/CA: modificación del método de preparación

4.5.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA POROSA

Los parámetros texturales de los catalizadores se presentan en la Tabla 4.34. Ambos presentaron isothermas tipo I características de materiales microporosos con un bucle de histéresis tipo H4 indicativo de mesoporosidad, análogamente al soporte utilizado [27,28].

Tabla 4.34. Propiedades texturales de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{MICRO} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	A_{EXTERNA} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MICRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MESO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MACRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{TOTAL} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe/CN-5	915	824	91	0,357	0,177	0,142	0,676
Fe/CN-6	834	759	75	0,327	0,145	0,138	0,610

En general no se observan diferencias significativas entre los catalizadores, sin embargo, cabe destacar los menores valores de todos los parámetros texturales observados para el catalizador Fe/CN-6 que se preparó por impregnación sucesiva. Es posible que al someter al

catalizador a dos etapas de impregnación y posterior calcinación se haya provocado una modificación más acusada de sus propiedades texturales debido posiblemente a la ruptura de algunas paredes de poro.

4.5.1.4. PROPIEDADES SUPERFICIALES

Las características superficiales de este catalizador se han analizado mediante XPS, TPD en nitrógeno y medida del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ como en estudios anteriores. Los valores de este último se muestran en la Tabla 4.35 junto con el del catalizador Fe/CN-5 de referencia.

Tabla 4.35. Valores del $\text{pH}_{\text{slurry}}$ de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	Fe/CN-5	Fe/CN-6
$\text{pH}_{\text{slurry}}$	6,12	5,35

La impregnación del catalizador en dos etapas ha dado lugar a un ligero aumento de la acidez superficial del catalizador Fe/CN-6 con respecto a la impregnación en una única etapa. Posiblemente las dos etapas de impregnación y calcinación hayan provocado que exista una mayor cantidad de grupos de tipo ácido en este catalizador.

Por otro lado, el análisis realizado por XPS de las regiones C 1s, O 1s y Fe 2p dio lugar a espectros similares a los obtenidos con el resto de los catalizadores estudiados anteriormente. Los resultados de la deconvolución se muestran en la Tabla 4.36 junto con las relaciones O/C y Fe/C calculadas [34].

No se aprecian diferencias significativas en la distribución de los distintos grupos oxigenados, entre los dos catalizadores, a partir de la deconvolución de las regiones espectrales C 1s y O 1s. Sin embargo, en el catalizador preparado por impregnación sucesiva se ha producido un ligero descenso de la relación atómica O/C.

Tabla 4.36. Posición y distribución de las bandas obtenidas por deconvolución de las regiones espectrales C 1s, O 1s y Fe 2p. Relación atómica O/C y Fe/C de los catalizadores

PICO	ASIGNACIÓN	DISTRIBUCIÓN DE BANDAS (%)	
		Fe/CN-5	Fe/CN-6
C 1s			
284,4	C aromático	46,8	45,6
285,1	C alifático (defectos)	20,5	21,3
286,0	C—OH; C—O—C	13,0	12,4
287,1	C=O	6,5	5,9
288,5	COOH; COOC	5,9	6,1
290,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,3	8,6
O 1s			
530,0	O—Fe	29,0	30,9
531,5	C=O	39,3	35,0
532,9	C—O	18,7	18,7
534,0	COOH	9,8	11,7
536,0	H2O adsorbida	3,2	3,7
Fe 2p			
711,0	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (1)	28,9	25,6
713,3	Fe ³⁺ 2p _{3/2} (2)	28,0	21,4
718,3	Satélite Fe ³⁺	14,6	29,4
724,4	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (1)	14,5	12,8
725,6	Fe ³⁺ 2p _{1/2} (2)	14,0	10,7
Relación atómica O/C		0,125	0,113
Relación atómica Fe/C		0,016	0,018

A partir del análisis de la región espectral Fe 2p de nuevo se observa que el hierro en este catalizador, Fe/CN-6, se encontrará formando especies con estado de oxidación (III) [36,37,38], al mismo tiempo que se ha producido un ligero incremento en la relación atómica Fe/C calculada. Es posible que la impregnación a través de dos etapas haya favorecido que una mayor parte del hierro se localice en la superficie más externa del catalizador.

Por último, el análisis superficial del catalizador se ha completado mediante desorción a temperatura programada en nitrógeno con el fin de determinar la distribución de los grupos oxigenados de los catalizadores. Los perfiles de CO₂ y CO obtenidos se muestran en la Figura 4.39 junto con los del catalizador Fe/CN-5.

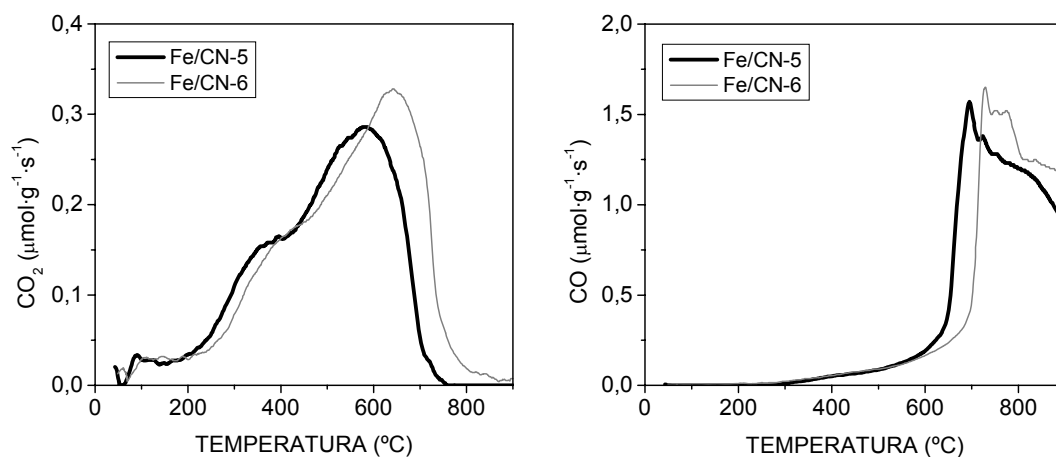


Figura 4.39. Curvas TPD de CO_2 y CO de los catalizadores Fe/CN: modificación del método de preparación

En los perfiles de CO_2 y CO no se observan diferencias significativas entre los dos catalizadores más allá del desplazamiento en las curvas hacia mayores temperaturas. En la curva de CO se puede observar, como en los casos anteriores, una contribución en torno a 700°C producida por la reacción entre el óxido de hierro y el soporte de carbón activo.

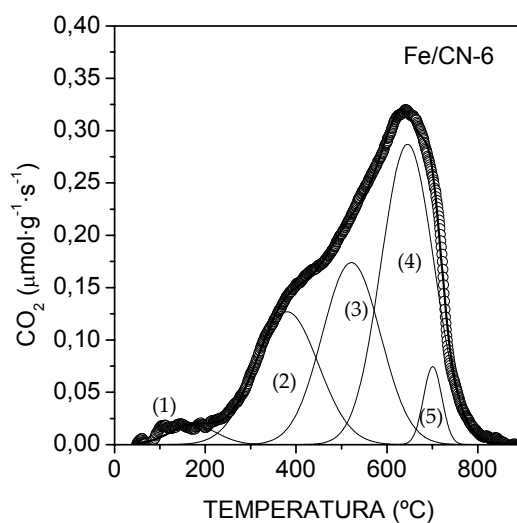


Figura 4.40. Deconvolución de la curva TPD de CO_2 del catalizador Fe/CN-6

Por otro lado, la deconvolución de la curva de CO₂ se ha realizado siguiendo la misma metodología que en los casos anteriores. Los resultados obtenidos para el catalizador Fe/CN-6 se muestran en la Figura 4.40 y se comparan en la Tabla 4.37 con los del catalizador Fe/CN-5 de referencia.

Tabla 4.37. Asignación de los grupos oxigenados superficiales por deconvolución de las curvas TPD de CO₂ y cantidades totales desorbidas para cada catalizador Fe/CA

CATALIZADOR		DECONVOLUCIÓN CO ₂					Total CO
		Carboxílicos (1)	Carboxílicos (2)	Anhídridos (3)	Lactonas (4)	Contrib. Fe (5)	
Fe/CN-5	(%)	2,8	37,2	23,9	32,7	3,4	
	μmol·g ⁻¹	15	199	128	175	18	535
Fe/CN-6	(%)	2,4	22,5	28,5	42,7	3,9	
	μmol·g ⁻¹	15	140	178	266	24	624

En primer lugar, se observa que la cantidad de CO₂ desorbida por el catalizador Fe/CN-6 ha sido mayor, lo que indica que poseerá una cantidad superior de grupos oxigenados de tipo ácido de acuerdo con su menor valor de pH_{slurry}. Por el contrario, la cantidad de CO que se ha registrado con este catalizador ha sido menor.

En cuanto a la distribución de los grupos oxigenados, se observa que el contenido en grupos de tipo ácido carboxílico, picos (1) y (2), es muy similar en ambos catalizadores. Sin embargo, al realizar la impregnación sucesiva ha aumentado la cantidad de grupos de tipo anhídrido y lactona, picos (3) y (4). Esto explicaría el carácter ligeramente más ácido del catalizador Fe/CN-6 ya que estos grupos pueden sufrir hidrólisis en medio acuoso dando lugar a grupos de tipo ácido carboxílico y fenólico [42]. Por último, la contribución al CO₂ debida a la reacción entre el óxido de hierro y el carbón activo es similar en ambos catalizadores y mucho menor que el pico de CO observado.

Por tanto, según los resultados obtenidos a partir de la caracterización superficial, estos catalizadores no presentan grandes diferencias, siendo únicamente destacable el aumento de la acidez superficial del catalizador preparado por impregnación sucesiva, debido a su mayor contenido en grupos de tipo ácido.

4.5.1.5. RESUMEN COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES Fe/CA: EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

A continuación se resumen las propiedades más relevantes encontradas en estos catalizadores Fe/CA en cuanto a las diferencias que se han observado al introducir el hierro por impregnación de disolución de nitrato de hierro en dos etapas. En primer lugar, en la Tabla 4.38 se muestran las relaciones atómicas Fe/C y O/C de los dos catalizadores.

Tabla 4.38. Relaciones atómicas O/C y Fe/C de los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	(O/C) _{global}	(O/C) _{XPS}	(Fe/C) _{global}	(Fe/C) _{XPS}
Fe/CN-5	0,050	0,125	0,006	0,016
Fe/CN-6	0,049	0,113	0,006	0,018

Los valores obtenidos para las relaciones O/C indican una mayor cantidad del oxígeno en la superficie más externa de los catalizadores siendo la relación obtenida por XPS mucho mayor que la que se calculó a partir del análisis elemental [29,48], sin observarse grandes diferencias entre los dos catalizadores.

Del mismo modo, al comparar las relaciones (Fe/C)_{global} y (Fe/C)_{XPS} se extraen conclusiones similares. Ambos catalizadores presentan el hierro distribuido fundamentalmente en la superficie más externa de la partícula catalítica con una disposición que se asemejaría a la distribución ideal tipo cáscara de huevo (Figura 4.8), siendo ligeramente superior la proporción de hierro superficial en el catalizador Fe/CN-6.

En resumen, las propiedades más relevantes de estos dos catalizadores han sido:

- Ambos catalizadores han presentado un contenido en hierro muy próximo al valor nominal deseado.
- Su estructura porosa ha sido muy similar, siendo fundamentalmente materiales microporosos pero con una importante contribución de meso y macroporos al volumen total. Sin embargo, la preparación por impregnación sucesiva ha producido

un descenso generalizado en todos los parámetros texturales que llega a ser casi del 10% en el área superficial.

- La fase activa de ambos catalizadores se encuentra en forma de especies de Fe (III), probablemente como Fe_2O_3 amorfo o con tamaños de cristal muy pequeños no detectados por XRD.
- El hierro se encuentra distribuido principalmente en la superficie más externa de los catalizadores. Al preparar el catalizador por impregnación sucesiva el contenido en hierro superficial ha aumentado ligeramente así como se ha observado que algunas de las partículas podrían presentar cierta aglomeración, a pesar de que la dispersión parece haber sido muy alta en ambos catalizadores.
- Por último, se ha producido un ligero aumento en la acidez superficial del catalizador preparado por impregnación sucesiva como consecuencia del mayor contenido en grupos oxigenados de tipo ácido que presentó.

4.5.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD

A continuación se presentan los resultados obtenidos con el catalizador preparado por impregnación sucesiva tanto en la oxidación de fenol con H_2O_2 como en el ensayo de estabilidad con ácido oxálico. Estos resultados se comparan con los del catalizador Fe/CN-5 utilizado como referencia.

4.5.2.1. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL

Como en los casos anteriores, se ha realizado un ensayo previo de adsorción de fenol con el fin de discriminar entre este fenómeno y la oxidación propiamente dicha en los experimentos de oxidación de fenol. Los resultados obtenidos tras 4 horas de contacto del catalizador con la disolución de fenol se presentan en la Tabla 4.39 en forma de COT adsorbido.

Tabla 4.39. Resultados obtenidos en la adsorción de fenol ($t=240$ min)

CATALIZADOR	Fe/CN-5	Fe/CN-6
$X_{\text{COT ADSORBIDO}} (\%)$	46,5	44,6

La capacidad de adsorción de fenol ha sido similar en los dos catalizadores observándose una diferencia menor al 2%, siendo el catalizador Fe/CN-6 con un carácter superficial ligeramente más ácido y menor superficie específica y volumen de poros, el que presentó el menor porcentaje de fenol adsorbido.

En la Figura 4.41 se muestran los resultados obtenidos para la oxidación de fenol con H_2O_2 . Se han representado las conversiones de COT y H_2O_2 frente al tiempo para los dos catalizadores comparados.

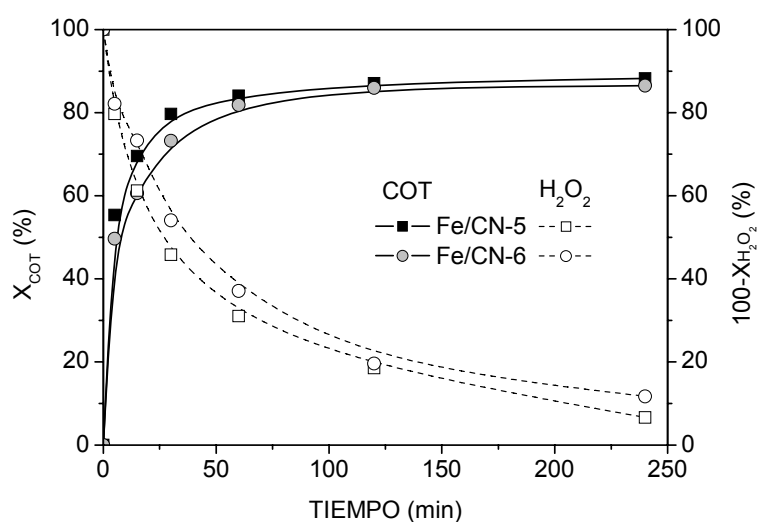


Figura 4.41. Evolución del COT y del H_2O_2 durante los experimentos de oxidación de fenol

La velocidad de eliminación de COT del medio ha sido ligeramente mayor con el catalizador Fe/CN-5, así como también lo fue la velocidad de descomposición del agua oxigenada durante el transcurso de la reacción. Sin embargo, con el catalizador preparado por impregnación sucesiva se ha observado una mayor eficiencia en el consumo de H_2O_2 para producir la oxidación de fenol como queda reflejado en la Figura 4.42, donde para una misma conversión de agua oxigenada se ha obtenido siempre una mayor conversión de fenol con el catalizador Fe/CN-6.

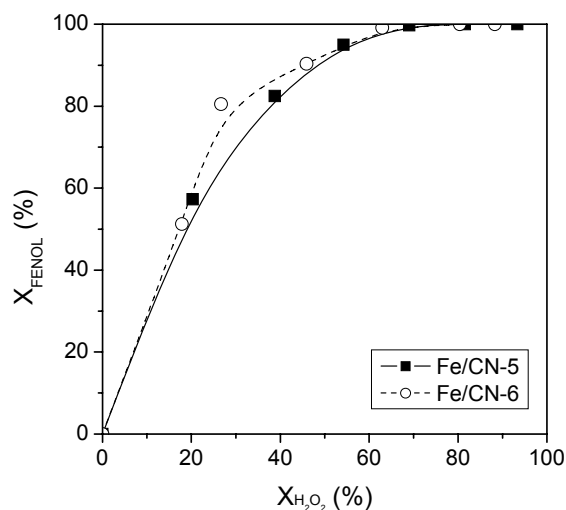


Figura 4.42. Evolución de la conversión de fenol con la conversión de H_2O_2 durante la oxidación de fenol

Por otro lado, con ambos catalizadores se observó la misma ruta de oxidación, detectándose en el medio de reacción p-benzoquinona, catecol e hidroquinona como intermedios aromáticos y los ácidos meléico, oxálico, acético y fórmico. En la Figura 4.43 se ha representado la evolución de la concentración de estas especies junto con la evolución del fenol, en términos de COT.

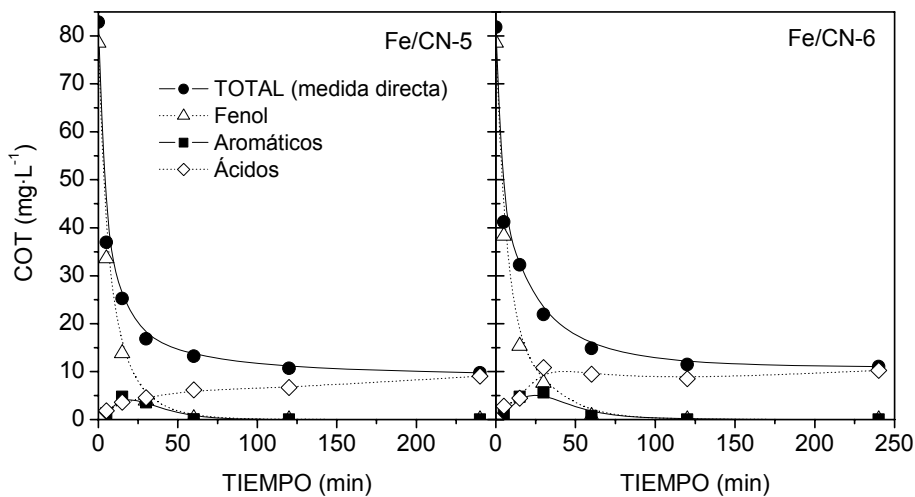


Figura 4.43. Evolución del COT medido y el correspondiente a fenol, compuestos aromáticos y ácidos de cadena corta detectados durante la oxidación de fenol

No se observan diferencias muy significativas entre los dos catalizadores alcanzándose prácticamente una conversión del 100% de fenol a los 60 minutos de reacción y eliminándose por completo los intermedios aromáticos del medio antes de 120 minutos en ambos casos, algo más rápido en el catalizador Fe/CN-5.

Las pequeñas diferencias encontradas entre ambos catalizadores son consistentes con la semejanza que se observó en sus propiedades físico-químicas. Sin embargo, una posible mejor dispersión en el catalizador Fe/CN-5 podría ser la causa de la mayor velocidad de eliminación del fenol y los otros compuestos intermedios con este catalizador, mientras que el mayor contenido en grupos oxigenados de tipo ácido en el catalizador Fe/CN-6 ha podido provocar el mejor aprovechamiento del H_2O_2 observado.

4.5.2.2. LIXIVIACIÓN DEL HIERRO: INFLUENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO

Para analizar la pérdida de fase activa en el catalizador a causa de la lixiviación, en la Figura 4.44 (a) se muestra la evolución del hierro durante el experimento de oxidación de fenol.

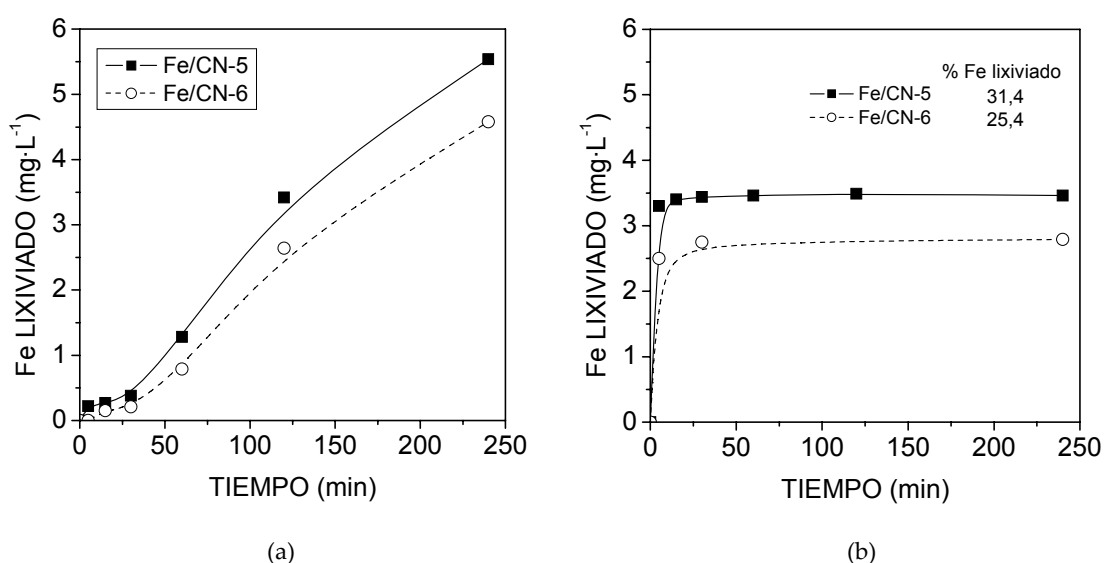


Figura 4.44. Evolución de la concentración de hierro lixiviado: (a) durante los ensayos de oxidación de fenol y (b) durante los ensayos de estabilidad con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico

En primer lugar, aunque la formación de ácidos de cadena corta, entre ellos el ácido

oxálico fue ligeramente mayor en el catalizador Fe/CN-6, se ha observado una menor cantidad de hierro lixiviado en el transcurso de la reacción, lo que indica en principio una mayor estabilidad de este catalizador en las condiciones de reacción estudiadas.

Por otro lado, para evaluar la estabilidad de los catalizadores ante la presencia de ácido oxálico en las mismas condiciones de concentración y tiempo de contacto, se han realizado los ensayos de lixiviación con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido oxálico y en las mismas condiciones que la reacción de oxidación de fenol. Los resultados aparecen en la Figura 4.44 (b), donde se puede apreciar que con el catalizador preparado por impregnación sucesiva se lixivia alrededor del 6 % menos de hierro que con el catalizador Fe/CN-5. Por tanto, con la impregnación sucesiva se ha conseguido mejorar ligeramente la estabilidad del catalizador ante la presencia de este ácido.

Dado que los catalizadores presentaron propiedades muy similares, es posible que la formación de determinados grupos oxigenados durante la primera etapa de impregnación y calcinación del catalizador Fe/CN-6 haya favorecido uniones más estables para el hierro impregnado en la segunda etapa. No obstante, la estabilidad del catalizador ha aumentado sólo moderadamente, llegando a perder el 25% de la fase activa en el estudio de lixiviación.

4.5.2.3. MINERALIZACIÓN DE FENOL EN LOS EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN

El catalizador Fe/CN-6 usado fue sometido a la extracción con NaOH para calcular el porcentaje de COT que permaneció adsorbido después de la reacción y, así, determinar el grado de mineralización alcanzado, a efectos comparativos. En la Tabla 4.40 se muestran los resultados obtenidos junto con los del catalizador Fe/CN-5 como referencia.

Tabla 4.40. Mineralización de fenol y eliminación efectiva alcanzada a las 4 horas de reacción

CATALIZADOR	X_{ADS} INICIAL (%)	X_{COT} (%)	X_{ADS} FINAL (%)	X_{M} (%)	$f_{\text{ÁCIDOS}}$ (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)
Fe/CN-5	46,5	88,3	25,3	63,0	11,7	74,7
Fe/CN-6	44,6	86,5	25,1	61,4	13,5	74,9

En ambos catalizadores el COT adsorbido al final del proceso en las muestras usadas supone alrededor del 25% del COT inicial. Dado que la cantidad de materia orgánica adsorbida

en el catalizador usado es menor que la cantidad de fenol adsorbida inicialmente, una parte del COT que se adsorbe es susceptible de ser oxidado durante la reacción.

En cuanto al grado de mineralización alcanzado, no se observan diferencias significativas entre ambos catalizadores, siendo ligeramente mayor en el catalizador Fe/CN-5. Por otro lado, la fracción del COT inicial que se ha transformado en ácidos de cadena corta al final de la reacción también ha sido muy parecida con ambos catalizadores, siendo el catalizador Fe/CN-6 el que presentó un valor ligeramente superior en torno al 13%. Así, el grado de eliminación efectiva alcanzado por ambos catalizadores, determinado a partir del porcentaje de fenol mineralizado y el transformado a ácidos de cadena corta es prácticamente igual. Esto está de acuerdo con la similitud encontrada entre ambos catalizadores, tanto en sus propiedades físico-químicas como en su comportamiento en la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno.

4.5.3. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

En la Tabla 4.41 se han resumido los resultados más relevantes obtenidos de los estudios de actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores comparados en este apartado.

Tabla 4.41. Resultados más relevantes obtenidos con los catalizadores Fe/CA

CATALIZADOR	X _{COT} (%)	ELIMINACIÓN EFECTIVA (%)	Uso eficiente H ₂ O ₂ (del 1 al 4)	Eliminación total de fenol y aromáticos en disolución	Estabilidad Fe Lixiviado (mg·L ⁻¹) / (%)
Fe/CN-5	88,3	74,7	2	SI	3,4 / 31,4
Fe/CN-6	86,5	74,9	1	SI	2,8 / 25,4

Teniendo en cuenta el comportamiento tan parecido que han presentado estos catalizadores en cuanto a la actividad catalítica en la oxidación de fenol, cabe destacar el ligero mejor aprovechamiento del H₂O₂ observado con el catalizador preparado por impregnación incipiente sucesiva, así como su mayor estabilidad ante la presencia de ácido oxálico.

Por tanto, el catalizador Fe/CN-6, preparado por impregnación incipiente sucesiva con nitrato de hierro, con un 2% de metal nominal y calcinado a 250° C ha presentado el mejor comportamiento global en cuanto a actividad y estabilidad de todos los catalizadores preparados en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Al-Hayek, J. P. Eymery, M. Doré, *Water Res.* 19 (1985) 657.
- [2] K. Fajerwerg, J. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 103.
- [3] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 269.
- [4] S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* 33 (2005) 207.
- [5] M. Maurya, S. Titinchi, S. Chand, *J. Molec. Catal. A. Chem.* 193 (2003) 165.
- [6] V. Parvulescu, B. L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.
- [7] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B. Environ.* 10 (1998) 229.
- [8] K. Fajerwerg, T. Castan, J. N. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol.* 21 (2000) 337.
- [9] X. J. Hu, F. L. Y. Lam, L. M. Cheung, K. F. Chan, X. S. Zhao, G. Q. Lu, *Catal. Today* 68 (2001) 129.
- [10] C. B. Molina, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 29.
- [11] A. Cuzzola, M. Bernini, P. Salvadori, *Appl. Catal. B. Environ.* 36 (2003) 237.
- [12] Y. Matatov - Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309.
- [13] J. M. Tatibouët, A. Majesté-Labourdenne, J. Barrault, J. Fournier, *Symposium 7 Env. Catalysis 1. End. Pipe Technology*, 2001.
- [14] J. A. Zazo, *Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).
- [15] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B. Environ.* 65 (2006) 261.
- [16] F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, L. M. Madeira, *Appl. Catal. B. Environ.* 85 (2009) 139.
- [17] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- [18] F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Sepúlveda-Escribano, J. D. López-González, *Catal. Today* 7 (1990) 287.
- [19] K. Wierczorek-Ciurowa, A. J. Kozak, *J. Therm. Anal. Calorim.* 58 (1999) 647.
- [20] W. M. Shaheen, K. S. Hong, *J. Therm. Anal. Calorim.* 68 (2002) 289.
- [21] W. M. Shaheen, K. S. Hong, *Thermochim. Acta* 381 (2002) 153.
- [22] Q. Zhu, K. A. Grant, K. M. Thomas, *Carbon* 34 (1996) 523.
- [23] Q. Zhu, J. M. Jones, K. M. Thomas, *Carbon* 35 (1997) 855.
- [24] Q. Liao, J. Sun, L. Gao, *Coll. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 345 (2009) 95.

- [25] D. G. Howard, R. H. Nussbaum, *Surf. Sci.* 93 (1980) L105.
- [26] L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4003.
- [27] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Kaul, L. Moscou, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [28] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Ed. Academic Press, London (1982).
- [29] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* 37(1999) 1379.
- [30] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 38 (2000) 1995.
- [31] H. Estrade-Szwarckopf, *Carbon* 42 (2004) 1713.
- [32] E. Desimoni, G. I. Casella, A. Morone, A. M. Salvi, *Surf. Int. Anal.* 15 (1990) 627.
- [33] K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, D. Meier, Y. Imamura, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 122.
- [34] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Int. Anal.* 3 (1981) 211.
- [35] G. Pecchi, P. Reyes, T. López, R. Gómez, A. Moreno, J. L. G. Fierro, A. Martínez-Arias, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27 (2003) 205.
- [36] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. El Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data (Hardcover)*, Physical Electronics, Reissue ed. (1995).
- [37] www.lasurface.com (25/03/2008).
- [38] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564.
- [39] L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, M. Gurrath, H. P. Boehm, *Appl. Catal. A. Gen.* 204 (2000) 229.
- [40] M. Pakula, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Langmuir* 14 (1998) 3082.
- [41] E. Antolini, *J. Mat. Sci.* 38 (2003) 2995.
- [42] J. A. Zazo, A. F. Fraile, A. Rey, A. Bahamonde, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *Catal. Tod.* 143 (2009) 341.
- [43] H. Ohme, T. Suzuki, *Energ. Fuels* 10 (1996) 980.
- [44] K. Mae, A. Inaba, K. Hanaki, O. Okuma, *Fuel* 84 (2005) 227.
- [45] A. Quintanilla, N. Menéndez, J. Tornero, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B. Environ.* 81 (2008) 105.
- [46] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 36 (1998) 145.
- [47] G. S. Szymansky, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Carbon* 40 (2002) 2627.

- [48] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, N. Tancredi, J. Piriz, G. Vivo, J. J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6042.
- [49] R. D. Vidic, C. H. Tessmer, L. J. Uranowski, *Carbon* 35 (1997) 1349.
- [50] M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, *Microchem. J.* 70 (2001) 123.
- [51] C. H. Tessmer, R. D. Vidic, L. J. Uranowski, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1872.
- [52] C. C. Leng, N. G. Pinto, *Carbon* 35 (1997) 1375.
- [53] R. Alnaizy, A. Akgerman, *Adv. Environ. Res.* 4 (2000) 233.
- [54] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9295.
- [55] A. Kumar, Sh. Kumar, S. Kumar, *Carbon* 41 (2003) 3015.
- [56] J. A. Zazo, J. A. Casas, C. B. Molina, A. Quintanilla, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 7164.
- [57] A. Quintanilla, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B. Environ.* 67 (2006) 206.
- [58] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 133.
- [59] F. J. Beltrán, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espínosa, *Water Res.* 39 (2005) 3553.
- [60] R. D. Vidic, M. T. Suidan, R. C. Brenner, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2079.
- [61] D. A. Bulushev, I. Yuranov, E. I. Suvorova, P. A. Buffat, L. Kiwi-Minsker, *J. Catal.* 224 (2004) 8.
- [62] J. H. Bitter, K. P. De Jong en *Carbon Materials for Catalysis*, P. Serp, J. L. Figueiredo (eds.), John Wiley and Sons, INC., Publication, New Jersey (2009), cap. 5.
- [63] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Martín, A. Meden, *Carbon* 35 (1997) 1619.

CAPÍTULO 5:

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE H_2O_2 HACIA LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO

La importancia de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno ha quedado patente en los capítulos anteriores, dado que es la fuente del oxidante para la eliminación de fenol en disolución acuosa. Los carbones activos catalizan dicha reacción de descomposición en mayor o menor medida y, por otro lado, algunos de los catalizadores Fe/CA estudiados han demostrado ser más eficientes en el proceso global, hecho que se ha atribuido a un mejor aprovechamiento del H_2O_2 . Por tanto, el objetivo de este capítulo se ha centrado en analizar la selectividad hacia la producción de radicales hidroxilo durante la reacción de descomposición del H_2O_2 con los soportes de carbón activo y con los catalizadores más representativos de esta memoria.

5.1. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO. MEDIDA DEL OXÍGENO FORMADO

La reacción global de la descomposición de peróxido de hidrógeno en ausencia de materia orgánica tiene como productos finales agua y oxígeno molecular según la reacción (5.1):



De esta forma, el seguimiento de la reacción en un reactor discontinuo, como el utilizado en este trabajo, se puede realizar a partir de la medida de la concentración de H₂O₂ en el medio de reacción, como se ha realizado hasta ahora, o bien midiendo el volumen de oxígeno gas formado en el transcurso de la misma. Si la reacción de descomposición transcurriera vía la formación de radicales hidroxilo, un compuesto orgánico presente en el medio podría reaccionar con los •OH de forma que disminuiría tanto la cantidad de oxígeno formado como la velocidad de descomposición, ya que se eliminarían una parte de las reacciones de recombinación entre los •OH y el H₂O₂ [1,2]. El compuesto orgánico introducido en el medio debe presentar una gran velocidad de reacción con los •OH, de forma que actúe atrapando (de la terminología inglesa *scavenger*) una gran mayoría de los radicales libres formados.

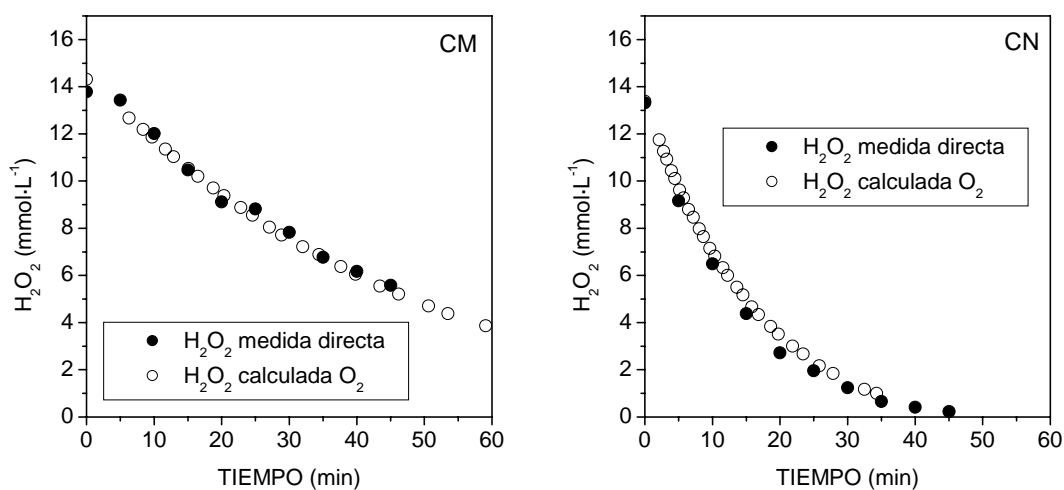
Por tanto, para profundizar más en el comportamiento de los soportes de carbón activo y de los catalizadores Fe/CA en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, se ha llevado a cabo un estudio de la misma a partir del oxígeno formado en presencia y ausencia de metanol, conocido captador o “atrapador” de radicales •OH. Las condiciones experimentales utilizadas se han detallado en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral (500 mg·L⁻¹ de H₂O₂, pH₀ de 3, 500 mg·L⁻¹ de catalizador, etc.). Este estudio se ha realizado con los tres soportes comerciales empleados en este trabajo y con los catalizadores más representativos del capítulo anterior, intentando abarcar la mayoría de las variables estudiadas en cuanto al soporte y método de preparación. Los soportes y catalizadores estudiados se muestran a continuación en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Soportes y catalizadores elegidos para el estudio de la descomposición de H_2O_2 (reproducido parcialmente del Capítulo 2)

CATALIZADOR	%Fe _{NOMINAL}	MÉTODO	PRECURSOR	TRAT. TÉRMICO
CM	0	---	---	---
CN	0	---	---	---
CC	0	---	---	---
Fe/CM-1	4	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-1	4	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	200° C, 4h, Aire
Fe/CC-1	4	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-2	4	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	200° C, 4h, Aire
Fe/CNO-1	4	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	200° C, 4h, Aire
Fe/CN-5	2	Imp. Incip.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	250° C, 4h, Aire
Fe/CN-6	2	Imp. Incip. Suc.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	250° C, 4h, Aire

5.1.1. DESCOMPOSICIÓN DIRECTA DE H_2O_2

En primer lugar, se han realizado estudios de descomposición directa del H_2O_2 con los carbones activos utilizados como soportes y los catalizadores Fe/CA. Para evaluar si el método de medida de la evolución del oxígeno durante la reacción de descomposición de H_2O_2 era apropiado, los mismos experimentos se realizaron siguiendo la evolución del agua oxigenada con fines comparativos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.1.

**Figura 5.1.** Evolución de la concentración de H_2O_2 con los distintos soportes y catalizadores

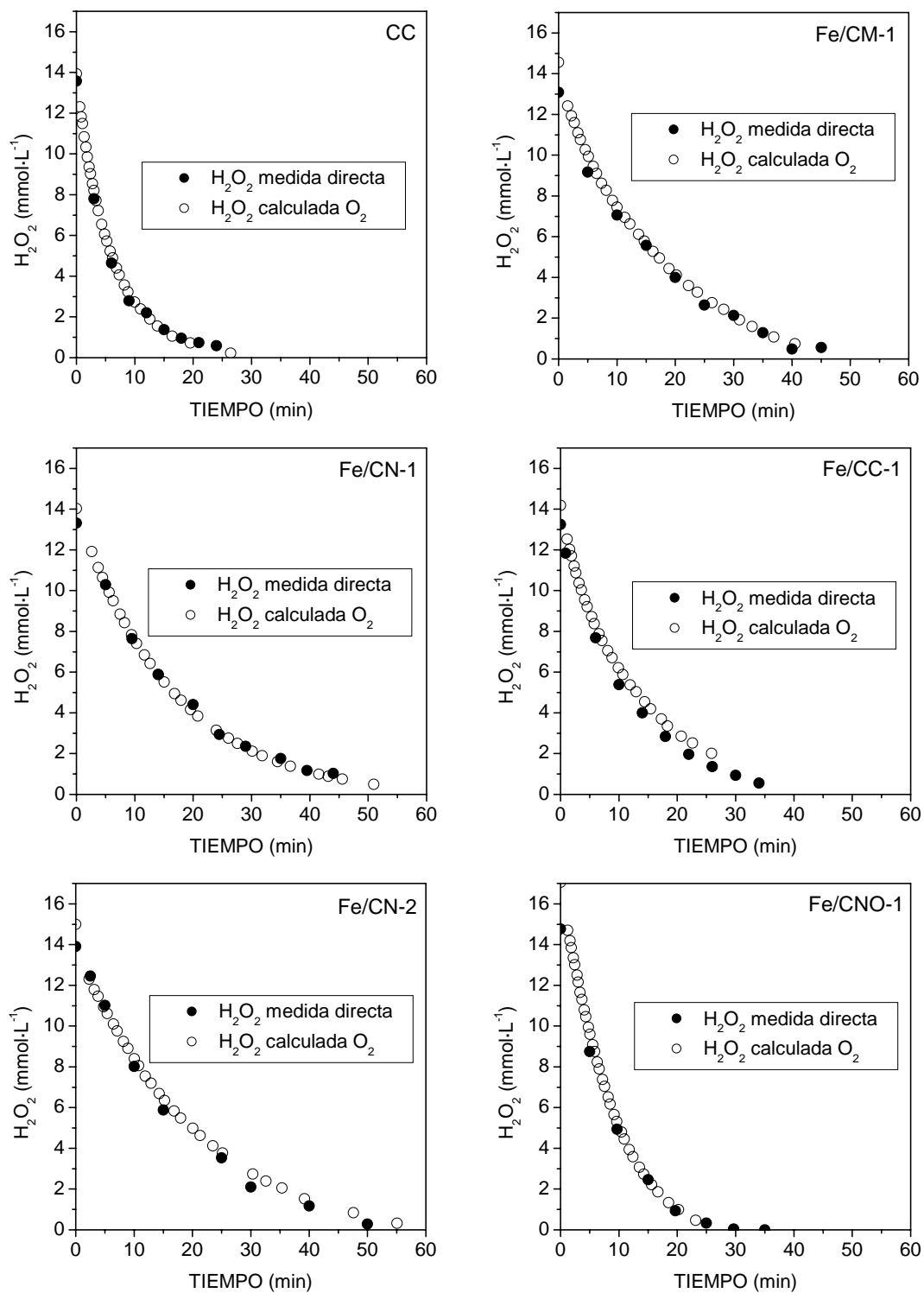


Figura 5.1. (continuación) Evolución de la concentración de H_2O_2 con los distintos soportes y catalizadores

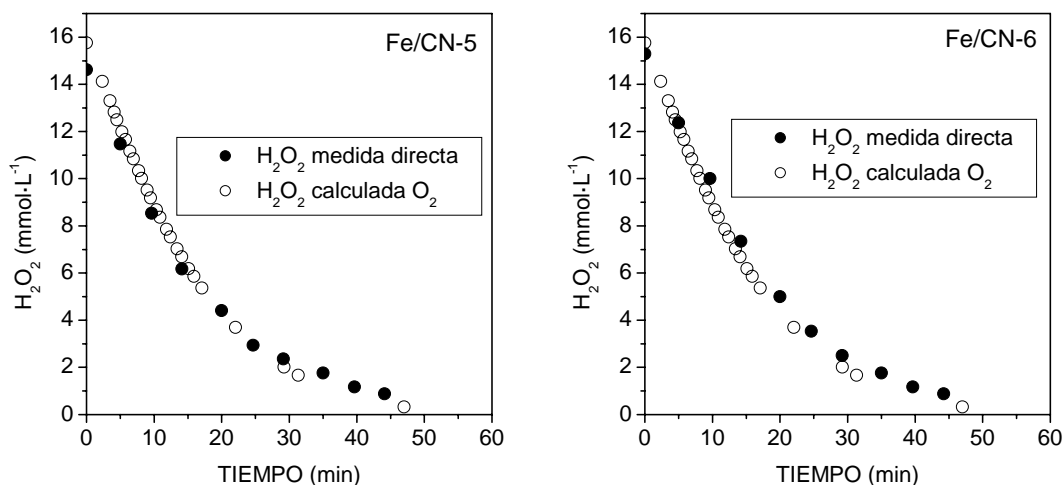


Figura 5.1. (continuación) Evolución de la concentración de H_2O_2 con los distintos soportes y catalizadores

En todos los casos puede observarse que la evolución de la concentración de H_2O_2 calculada a partir de la medida del oxígeno formado es prácticamente igual a la concentración medida de H_2O_2 en los experimentos análogos. Por tanto, el método de determinación del oxígeno empleado proporciona resultados coherentes con la evolución del H_2O_2 observada, de forma que puede utilizarse como herramienta para el estudio de la reacción.

Por otro lado, es interesante destacar que, puesto que a partir de las dos medidas se obtiene una evolución similar del H_2O_2 , la oxidación de la superficie del soporte de carbón activo, por parte del agua oxigenada, no debe ser muy significativa en las condiciones de trabajo. De hecho, las concentraciones de H_2O_2 utilizadas en la bibliografía científica para oxidar la superficie de materiales de carbón activo son mucho mayores que las que se han empleado en los experimentos [3,4,5].

5.1.2. ESTUDIOS EN PRESENCIA DE METANOL

La misma metodología se ha empleado para evaluar la descomposición del H_2O_2 en presencia de metanol, compuesto orgánico capaz de reaccionar con los radicales hidroxilo formados durante el transcurso de la reacción. Se ha elegido el metanol por los siguientes motivos:

- Su elevada velocidad de reacción con los radicales $\bullet\text{OH}$, $k=1\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [6].
- No se adsorbe de forma significativa sobre la superficie del carbón activo ni de los catalizadores Fe/CA, por tanto la velocidad de descomposición de H_2O_2 se verá principalmente afectada por su efecto como “atrapador” de radicales libres y no porque tapone los centros activos del catalizador [7].
- Los productos de oxidación del metanol son formaldehído y ácido fórmico. Este último ha resultado bastante refractario al tratamiento Fenton con bajas concentraciones de H_2O_2 y presenta una velocidad de reacción con los radicales $\bullet\text{OH}$ un orden de magnitud menor que el propio metanol, $k=1,3\cdot 10^8$ [6]. Por tanto, dado que el metanol se encontrará en gran exceso en el medio, puede asumirse que todos los $\bullet\text{OH}$ reaccionarán con él para producir formaldehído y, posteriormente, ácido fórmico sin llegar a producirse cantidades significativas de CO_2 .

Se realizaron ensayos previos con el fin de determinar que la cantidad de metanol empleada en los experimentos fuera suficiente para reaccionar con todos los radicales hidroxilo formados durante el transcurso de la reacción. Así, se estudió la variación de la concentración de metanol desde $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, observándose que a partir de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se obtenía siempre la misma evolución de oxígeno gas. Por tanto, se eligió la concentración de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para todos los experimentos realizados. Además, se realizó un experimento utilizando sales de hierro disueltas en las condiciones que se detallan en el Capítulo 2, para evaluar la capacidad del metanol de reaccionar con todos los radicales hidroxilo formados, única vía de descomposición en la reacción homogénea. Los resultados mostraron la nula evolución de oxígeno formado tras 4 horas y una muy lenta velocidad de descomposición de H_2O_2 , de acuerdo con las hipótesis realizadas. Por otro lado, experimentos previos de adsorción de metanol con la concentración de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ confirmaron la baja capacidad de adsorción de este compuesto sobre los soportes y catalizadores estudiados.

En cuanto a las reacciones de descomposición de H_2O_2 , en todos los ensayos se dejó evolucionar el sistema hasta que terminó la reacción y no se observó la formación de oxígeno. La comparación del oxígeno formado en presencia y ausencia de metanol, normalizado a la cantidad máxima que podría formarse según la concentración inicial de H_2O_2 , se muestra en la Figura 5.2 para todos los soportes y catalizadores estudiados.

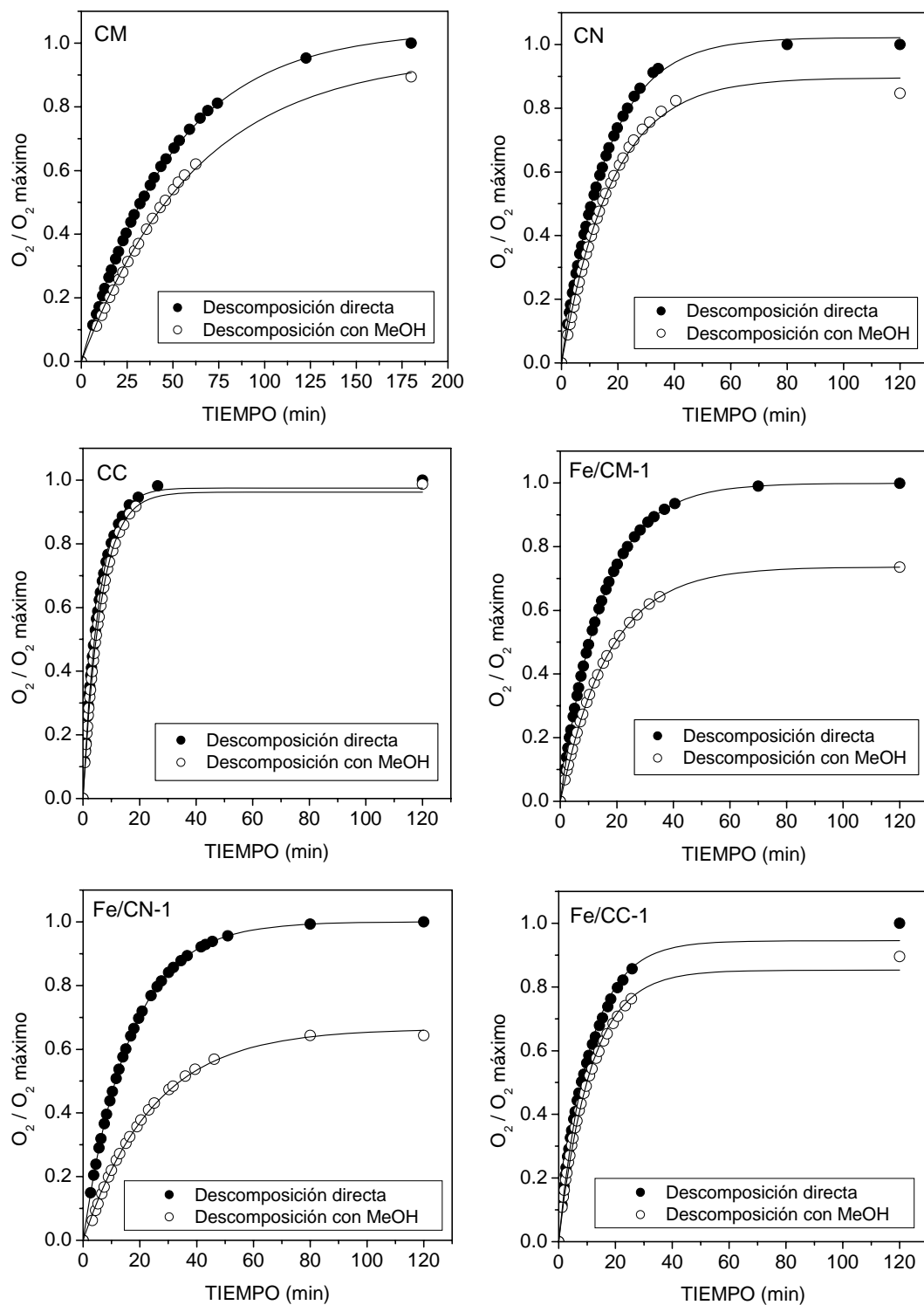


Figura 5.2. Evolución del oxígeno formado con todos los soportes y catalizadores con y sin metanol (Las líneas corresponden con el ajuste de los datos experimentales)

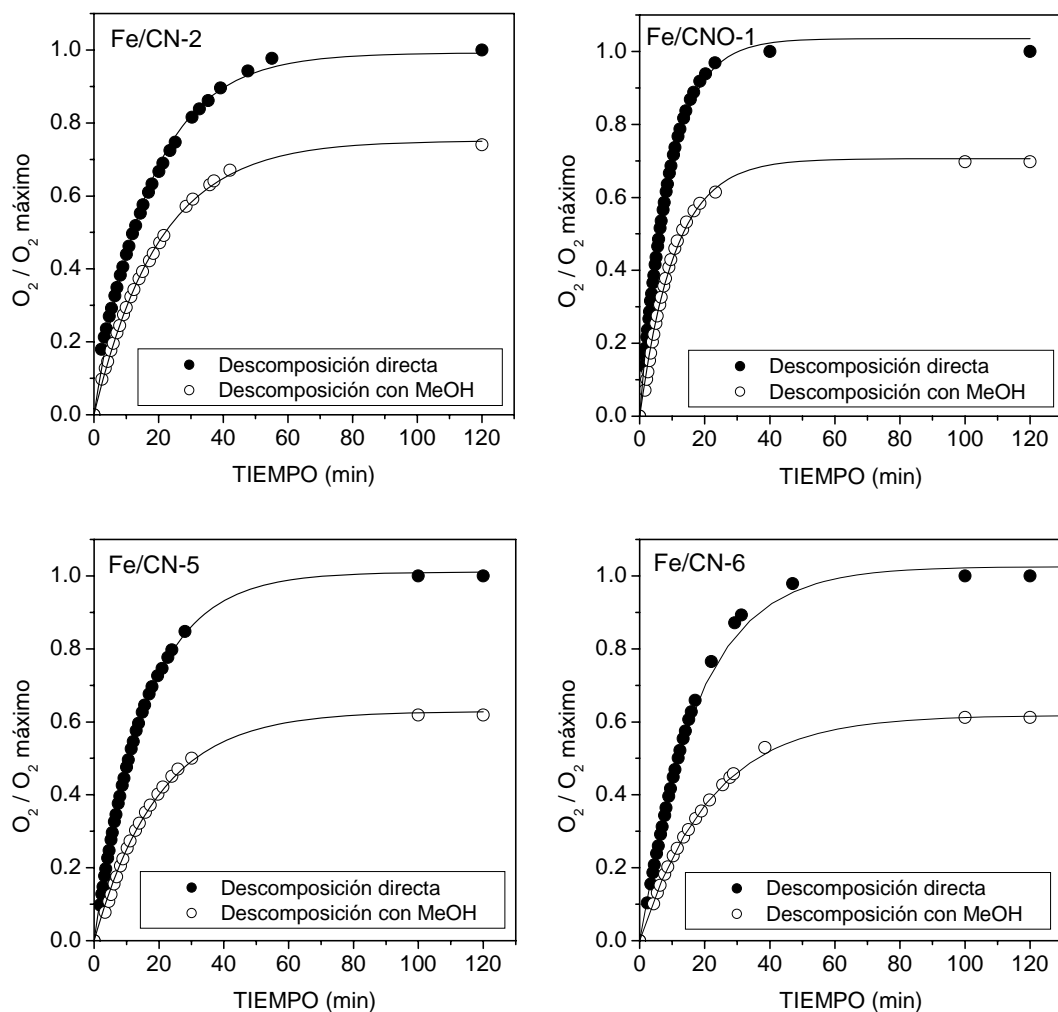


Figura 5.2. (continuación) Evolución del oxígeno formado con todos los soportes y catalizadores con y sin metanol (Las líneas representan el ajuste de los datos experimentales)

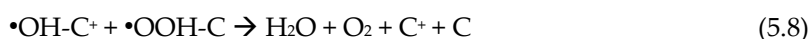
En general, puede observarse que la cantidad de oxígeno formado en presencia de MeOH es siempre menor, poniendo de manifiesto que tanto en los soportes de carbón activo como en los catalizadores se forman radicales hidroxilo que reaccionan con el metanol. Sin embargo, la proporción de oxígeno medido en presencia de metanol con los soportes de CA es mucho mayor que al introducir hierro en los catalizadores, siendo éstos más selectivos hacia la descomposición del H_2O_2 vía radicales $\bullet\text{OH}$. Destaca la similitud en el oxígeno formado con el soporte CC con y sin metanol, que apenas produjo la oxidación de fenol (resultados del apartado 3.1.2.2 del Capítulo 3), así como en su correspondiente catalizador, Fe/CC-1, que

presentó un gran consumo de H_2O_2 ineficaz en los resultados del apartado 4.2.2.1 del Capítulo 4.

Por tanto, a partir de estos resultados puede concluirse que aunque los soportes de carbón activo den lugar a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, en presencia de MeOH estos radicales parecen recombinarse entre sí o con más H_2O_2 , produciendo principalmente agua y oxígeno. De esta forma, solo una pequeña cantidad es capaz de reaccionar con el metanol presente en el medio, efecto mucho más acusado en el carbón activo CC, donde ambas curvas son prácticamente coincidentes. Por otro lado, al introducir el hierro en los sistemas Fe/CA siempre aumenta la diferencia entre el oxígeno formado con y sin metanol, lo que pone de manifiesto un mayor consumo de peróxido de hidrógeno en la formación de radicales $\bullet\text{OH}$.

5.1.3. RENDIMIENTO HACIA LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO: MECANISMO DE REACCIÓN SIMPLIFICADO

El mecanismo de descomposición del H_2O_2 sobre la superficie del carbón activo ha sido descrito por varios autores de forma que centros reducidos del carbón activo podrían ceder electrones a la molécula de H_2O_2 para dar lugar a la formación de especies intermedias $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$ [1,7,8,9,10,11]. Sin embargo, las evidencias experimentales encontradas a lo largo de este trabajo demuestran que una gran parte de estas especies intermedias deben recombinarse dando lugar a agua y oxígeno, o bien, que existe otra vía de descomposición del H_2O_2 que no produce la formación de radicales $\bullet\text{OH}$. Partiendo de la base de que todos los centros reducidos de un carbón activo se comportaran de la misma manera, es decir, que dieran lugar a la formación de radicales hidroxilo, el comportamiento observado podría describirse según las reacciones superficiales (5.2-5.10):





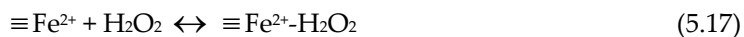
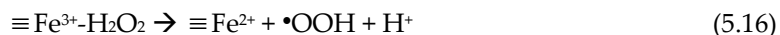
y de recombinación en la fase líquida (5.11-5.14):



donde C representa la concentración de centros reducidos libres del carbón activo, C⁺ son los centros oxidados, y H₂O₂-C, H₂O₂-C⁺, $\bullet OH$ -C y $\bullet OOH$ -C son centros activos C y C⁺ ocupados por las especies correspondientes.

Según este esquema, si la estructura aromática del carbón activo estabilizara en cierta medida las especies radicálicas intermedias adsorbidas, los equilibrios de desorción propuestos por las reacciones (5.4) y (5.7) estarían poco desplazados hacia la liberación de los radicales $\bullet OH$ y $\bullet OOH$ [8]. Así, estas especies adsorbidas podrían recombinarse entre sí según la reacción (5.8) u otras similares, mientras que las reacciones de recombinación en el seno del líquido (5.11) a (5.14) serían minoritarias.

Por otro lado, el comportamiento de los óxidos de hierro o hierro inmovilizado en un sólido, como catalizadores para la descomposición del H₂O₂ también ha sido descrito por varios autores [12,13,14,15], considerando que presentarán un comportamiento similar al que tiene lugar en disolución con sales de hierro en el proceso Fenton. De esta forma, de acuerdo con la bibliografía existente, las fases activas de hierro en los catalizadores Fe/CA podrían comportarse según el siguiente esquema de reacción:



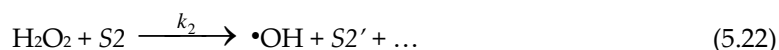
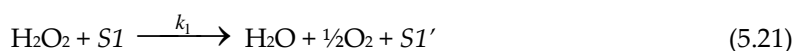
donde las especies en el seno del líquido también podrían dar lugar a las reacciones (5.11-5.14). Según este esquema $\equiv\text{Fe}^{3+}$ y $\equiv\text{Fe}^{2+}$ representan centros activos de hierro libres, oxidados y reducidos, respectivamente, y $\equiv\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ y $\equiv\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$, son centros ocupados transitorios.

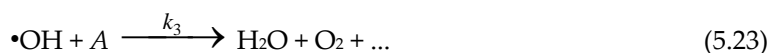
A la vista de estos esquemas de reacción hipotéticos, el carbón activo se comportaría de forma similar al hierro en cuanto a las reacciones de transferencia electrónica que pudieran darse, con la gran diferencia de que sobre su superficie, los radicales formados se recombinarían para dar lugar a agua y oxígeno mayoritariamente. Estos mecanismos explicarían, por tanto, las observaciones realizadas según las cuales una gran parte del agua oxigenada descompuesta por los soportes de carbón activo, en presencia de un gran exceso de metanol, ha dado lugar a oxígeno molecular.

Este sistema de reacciones tan complejo, tanto para los soportes de carbón activo como para los catalizadores Fe/CA, podría simplificarse considerando que globalmente se dan tres reacciones irreversibles principales:

- 1) La inevitable formación de oxígeno a partir de ciertos centros activos, $S1$, que serán principalmente centros activos del carbón y centros de hierro oxidado que reaccionan con los radicales $\bullet\text{OOH}$ formados en el transcurso de la reacción.
- 2) La formación de radicales $\bullet\text{OH}$ en centros reducidos, $S2$, que fundamentalmente estarán constituidos por el hierro en estado de oxidación +2 y por centros del carbón activo en menor medida.
- 3) La recombinación de estos radicales $\bullet\text{OH}$ con todas las especies que actúan como atrapadores, A , y que finalmente da lugar a agua y oxígeno, siendo estas especies el propio H_2O_2 , los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$, así como centros de hierro y del carbón activo.

Estas simplificaciones quedan resumidas en las siguientes reacciones:





donde, por supuesto, los centros S1 y S2, no sólo se verán modificados sino que estarán relacionados entre sí, y relacionados con los centros considerados en A.

En los experimentos realizados en exceso de metanol hay que tener en cuenta que este compuesto no se adsorbe sobre la superficie de los soportes ni de los catalizadores y, además, su velocidad de reacción con los radicales $\bullet\text{OOH}$ es muy pequeña y, por tanto, no actuará como “atrapador” de este radical [14,15]. Así, según el esquema simplificado, en presencia de MeOH todo el H₂O₂ que no haya dado lugar a radicales $\bullet\text{OH}$ a través de la reacción (5.22), se habrá transformado en oxígeno molecular según la reacción (5.21), que permanecerá invariable. Las reacciones englobadas en (5.23) no se producirán, reaccionando los radicales $\bullet\text{OH}$ únicamente con el metanol según la reacción (5.24):



A partir de los resultados obtenidos en los experimentos con exceso de MeOH se puede determinar el rendimiento global de la reacción de descomposición hacia la producción de oxígeno y, por tanto, se puede determinar por diferencia a 100 el rendimiento hacia la producción de especies intermedias que han reaccionado con el metanol. Así, de los experimentos con MeOH se han calculado estos rendimientos utilizando la cantidad máxima de O₂ que podría formarse, según las siguientes expresiones:

$$\bar{Y}_{\text{O}_2} = \frac{\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ transformada en O}_2}{\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ consumida}} \cdot 100 = \frac{\text{mol O}_2 \text{ formados}}{\text{mol O}_2 \text{ máximo}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (5.25)$$

$$\bar{Y}_{\bullet\text{OH}} = \frac{\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ transformada en } \bullet\text{OH}}{\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ consumida}} \cdot 100 = 100 - \bar{Y}_{\text{O}_2} \quad (\%) \quad (5.26)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2 para todos los soportes y catalizadores evaluados por este método.

Tabla 5.2. Rendimientos globales hacia la producción de oxígeno y radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de MeOH

CATALIZADOR	Y_{O_2} (%)	$\text{Y}_{\bullet\text{OH}}$ (%)
CM	89,4	10,6
CN	84,6	15,4
CC	98,8	1,2
Fe/CM-1	73,5	26,5
Fe/CN-1	64,4	35,6
Fe/CC-1	89,6	10,4
Fe/CN-2	74,0	26,0
Fe/CNO-1	69,8	30,2
Fe/CN-5	61,9	38,1
Fe/CN-6	61,2	38,8

En primer lugar, en cuanto a los soportes de carbón activo puede observarse que el rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo es bajo en todos los casos, siendo el máximo observado alrededor del 15% para el carbón CN. Los rendimientos calculados concuerdan con el comportamiento observado durante la reacción de oxidación de fenol con estos materiales, donde el carbón activo CN presentó la mayor actividad en la oxidación de fenol mientras que el soporte CC apenas dio lugar a la oxidación del orgánico.

Por otro lado, en los catalizadores Fe/CA se observan diferencias significativas, siendo apreciable que en todos los casos ha aumentado el rendimiento hacia la producción de $\bullet\text{OH}$ respecto de los soportes de partida. En cuanto al efecto del soporte, el catalizador Fe/CC-1 presenta el menor rendimiento de todos los catalizadores preparados. De esta forma, el soporte CC, que descompone rápidamente el H_2O_2 a agua y oxígeno, tiene un efecto perjudicial en el comportamiento del catalizador. Del estudio de la influencia del tipo de soporte de carbón activo, fue el Fe/CN-1 el que presentó el mayor rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo, alcanzando alrededor del 35%, siendo este catalizador el que presentó uno de los mejores comportamientos en la reacción de oxidación de fenol. En cuanto al efecto del precursor de hierro, el catalizador Fe/CN-2, preparado con pentacarbonilo de hierro, presentó un menor rendimiento que el Fe/CN-1.

Al oxidar el soporte CN, en el catalizador Fe/CNO-1 se ha observado una disminución en torno al 5% de $\text{Y}_{\bullet\text{OH}}$ con respecto al Fe/CN-1, a pesar de que el primero presentó el soporte

más oxidado y una mayor dispersión del hierro. Por otro lado, una disminución del hierro introducido en el catalizador ha dado lugar a un ligero aumento en la cantidad de agua oxigenada que ha formado radicales $\bullet\text{OH}$, comparando los catalizadores Fe/CN-1 y Fe/CN-5, mientras que el hecho de introducir el hierro por impregnación sucesiva no ha provocado variaciones significativas en este parámetro (catalizadores Fe/CN-5 y Fe/CN-6).

A la vista de estos resultados, y teniendo en cuenta todos los resultados de los Capítulos 3 y 4, el mayor o menor rendimiento hacia la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ encontrado en los soportes y catalizadores estará relacionado con sus propiedades físico-químicas. En particular, jugarán un papel fundamental el grado de ordenación de los soportes, la oxidación de la superficie en los catalizadores, la estructura porosa, así como el contenido, dispersión y distribución de las fases activas de hierro.

Para analizar en mayor profundidad cómo han afectado todas estas variables a la reacción de descomposición del agua oxigenada se ha llevado a cabo un estudio cinético de los resultados experimentales obtenidos en los ensayos con metanol con el fin de determinar los parámetros cinéticos del esquema simplificado k_1 y k_2 , que representan las constantes de descomposición de agua oxigenada a agua y oxígeno molecular y de descomposición hacia radicales hidroxilo, respectivamente.

5.1.3.1. MODELO CINÉTICO SIMPLIFICADO

La reacción se ha llevado a cabo con el catalizador en polvo y en un reactor discontinuo agitado. Se comprobó que la agitación fuera suficiente como para considerar que el sistema opera en régimen de control químico, pudiendo considerarse despreciables las limitaciones difusionales por transferencia de materia interna y externa. Por otro lado, en la bibliografía científica existente y en los resultados previos obtenidos con los carbones activos en el Capítulo 3, se ha comprobado que la velocidad de esta reacción puede describirse mediante una cinética potencial de primer orden con respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio [8,12,15].

Por tanto, en ausencia de metanol el esquema simplificado de reacciones (5.21-5.23), quedaría aún más simple considerando la reacción global de descomposición de H_2O_2 (5.1). De esta forma, para una misma concentración de catalizador en el medio, se obtienen las siguientes

ecuaciones de velocidad para el H_2O_2 y el O_2 en el sistema discontinuo empleado:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_d \cdot [H_2O_2] \quad (5.27)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_d \cdot [H_2O_2] \quad (5.28)$$

Integrando estas ecuaciones y aplicando las condiciones de contorno: $t=0$ entonces $[H_2O_2]=[H_2O_2]_0$ y $[O_2]=0$, se llega a las siguientes expresiones para la evolución del reactivo y del producto, respectivamente:

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (5.29)$$

$$[O_2] = \frac{1}{2} \cdot [H_2O_2]_0 \cdot [1 - \exp(-k_d \cdot t)] \quad (5.30)$$

donde k_d es una pseudo-constante de descomposición directa de H_2O_2 que estará afectada por la masa de catalizador, la temperatura, el pH del medio, así como por las propiedades físico-químicas del catalizador empleado (CA o Fe/CA). La ecuación (5.30) se ha reordenado de forma que se obtiene la siguiente expresión para la concentración de oxígeno normalizada:

$$\frac{[O_2]}{[O_2]_{\text{máximo}}} = 1 - \exp(-k_d \cdot t) \quad (5.31)$$

Los resultados obtenidos a partir del ajuste de la evolución de la concentración normalizada de oxígeno con el tiempo se presentan en la Tabla 5.3 y en las Figuras 5.2. En todos los casos se han obtenido muy buenos ajustes con el modelo planteado.

Por otro lado, en los experimentos en presencia de metanol el esquema de reacciones (5.21), (5.22) y (5.24) da lugar a las siguientes ecuaciones de velocidad para la descomposición de H_2O_2 y la formación de O_2 :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2] + k_2 \cdot [H_2O_2] = (k_1 + k_2) \cdot [H_2O_2] \quad (5.32)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_1 \cdot [H_2O_2] \quad (5.33)$$

Integrando ambas ecuaciones con las mismas condiciones de contorno: cuando $t=0$ entonces $[H_2O_2]=[H_2O_2]_0$ y $[O_2]=0$, se obtienen las siguientes expresiones para la evolución del H₂O₂, O₂ y de la cantidad de oxígeno normalizada:

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] \quad (5.34)$$

$$[O_2] = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot [H_2O_2]_0 \cdot \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]\} \quad (5.35)$$

$$\frac{[O_2]}{[O_2]_{\text{máximo}}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]\} \quad (5.36)$$

donde k_1 representa la constante cinética de descomposición del H₂O₂ hacia la formación de agua y oxígeno, y k_2 representa la constante cinética de descomposición de H₂O₂ a radicales •OH. Estos parámetros cinéticos dependerán de la concentración de catalizador, del pH del medio, de la temperatura, así como de las propiedades físico-químicas del catalizador utilizado. El ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (5.36) dio lugar a los resultados que se muestran también en la Tabla 5.3 y en las Figuras 5.2.

Tabla 5.3. Determinación de los parámetros cinéticos a partir del O₂ con y sin metanol

CATALIZADOR	DESCOMPOSICIÓN DIRECTA		DESCOMPOSICIÓN CON MeOH COMO ATRAPADOR DE RADICALES HIDROXILO			
	k_d (min ⁻¹)	r^2	$k_d(\text{MeOH})$ (min ⁻¹)	r^2	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)
CM	0,020 ± 0,0002	0,999	0,016 ± 0,0004	0,998	0,015 ± 0,0006	0,001 ± 0,0009
CN	0,070 ± 0,0007	0,999	0,057 ± 0,001	0,996	0,051 ± 0,002	0,006 ± 0,003
CC	0,179 ± 0,002	0,999	0,161 ± 0,002	0,999	0,155 ± 0,003	0,006 ± 0,005
Fe/CM-1	0,068 ± 0,0002	0,999	0,058 ± 0,0001	0,999	0,043 ± 0,0002	0,015 ± 0,0003
Fe/CN-1	0,061 ± 0,0001	0,999	0,041 ± 0,0008	0,998	0,027 ± 0,0007	0,014 ± 0,001
Fe/CC-1	0,093 ± 0,003	0,994	0,089 ± 0,003	0,995	0,076 ± 0,003	0,013 ± 0,006
Fe/CN-2	0,058 ± 0,001	0,995	0,049 ± 0,0006	0,999	0,037 ± 0,0007	0,012 ± 0,001
Fe/CNO-1	0,099 ± 0,001	0,998	0,093 ± 0,002	0,995	0,066 ± 0,003	0,027 ± 0,005
Fe/CN-5	0,059 ± 0,0006	0,999	0,051 ± 0,001	0,996	0,032 ± 0,001	0,019 ± 0,002
Fe/CN-6	0,055 ± 0,001	0,994	0,045 ± 0,0005	0,999	0,028 ± 0,0005	0,017 ± 0,001

En todos los casos se han obtenido muy buenos ajustes con el modelo planteado, como se aprecia a partir de los valores del coeficiente de correlación y en las Figuras 5.2. En los valores que se presentan en la Tabla 5.3, la constante cinética de descomposición de agua oxigenada en presencia de MeOH se ha denominado $k_{d(\text{MeOH})}$ y es igual a la suma de las constantes k_1 y k_2 .

En primer lugar, las constantes de descomposición directa obtenidas para los carbones activos son similares a las que se obtuvieron a partir de la determinación del peróxido de hidrógeno en disolución en las mismas condiciones de reacción (apartado 3.1.2.1 del Capítulo 3). Por otro lado, cuando hay metanol en el medio de reacción, la velocidad global de descomposición del H_2O_2 es menor en todos los casos ($k_{d(\text{MeOH})} < k_d$).

En cuanto a los valores obtenidos para k_1 y k_2 , puede observarse que en los soportes de carbón activo la constante k_2 , correspondiente a la formación de radicales hidroxilo es muy pequeña, un orden de magnitud menor que k_1 en el caso de CM y CN e, incluso dos para el carbón activo CC. De esta forma, la cantidad de H_2O_2 que se descompone para dar lugar a radicales hidroxilo es mucho menor que la que genera oxígeno molecular, tal y como se pudo comprobar a partir de los rendimientos calculados. Sin embargo, en el carbón CN este rendimiento fue suficiente para dar lugar a una oxidación apreciable de fenol, lo que se relacionó fundamentalmente con su alto contenido en cenizas metálicas (apartado 3.2.2 del Capítulo 3).

Por otro lado, al introducir hierro en el catalizador se ha observado un aumento importante en el parámetro cinético k_2 con respecto al obtenido con los soportes correspondientes, mientras que el parámetro k_1 ha aumentado o disminuido según el catalizador analizado. En primer lugar, el aumento de k_2 se deberá, en todos los casos, a la presencia del hierro que provoca la descomposición del H_2O_2 hacia la formación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el soporte utilizado, el precursor o una mayor cantidad de hierro superficial determinada por XPS (resultados del Capítulo 4) no parece haber dado lugar a grandes diferencias en este parámetro, siendo en todos los casos bastante similar, a excepción del catalizador Fe/CNO-1 que presenta el máximo valor, y de los dos catalizadores con un 2 % de hierro, Fe/CN-5 y Fe/CN-6, que mostraron un ligero aumento respecto al resto de los sistemas estudiados. Cabe destacar que en el catalizador Fe/CNO-1 la dispersión de la fase activa parece ser muy alta, observándose partículas muy pequeñas de óxido de hierro por

STEM. Según esta hipótesis, una mayor dispersión en los catalizadores del 2 % ha podido dar lugar también al aumento observado para este parámetro cinético.

Sin embargo, como ya se ha comentado al plantear el esquema de reacción simplificado para la descomposición en presencia de metanol, el parámetro k_1 está relacionado tanto con la superficie del carbón activo empleado como soporte, como con la fase activa de hierro, ya que la reacción entre centros de $\equiv\text{Fe}^{3+}$ y los radicales $\bullet\text{OOH}$ da lugar a la formación de oxígeno (reacción (5.19)), y estos radicales pueden no llegar a ser atrapados por el MeOH dada su baja velocidad de reacción [14,15]. De esta forma, las etapas de preparación de los catalizadores conllevan la generación de grupos oxigenados superficiales ácidos que provocarán una disminución en la velocidad de descomposición del H_2O_2 por parte de la superficie del carbón activo, como se observó en el Capítulo 3, lo que daría lugar a una disminución de la k_1 calculada. Al mismo tiempo, el hierro introducido puede dar lugar a la reacción (5.19), lo que supondría un aumento de la constante k_1 . Por tanto, la constante k_1 observada será el resultado de estos dos fenómenos contrapuestos en los catalizadores Fe/CA.

En todos los catalizadores se ha observado un descenso en la constante k_1 a excepción de los sistemas Fe/CM-1 y Fe/CNO-1. En el primer caso, la disminución producida en la velocidad de descomposición de agua oxigenada al introducir grupos oxigenados superficiales de tipo ácido en el soporte CM no es muy acusada, como se puso de manifiesto al final del Capítulo 3. Por tanto, el aumento debido al hierro presente en el catalizador poseerá un mayor peso específico que la oxidación del soporte, lo que se traduce en un mayor valor de k_1 en el catalizador Fe/CM-1 respecto al soporte CM. Por otro lado, en el catalizador Fe/CNO-1 sí que se habrá producido una disminución considerable de la velocidad de descomposición por parte del soporte de carbón activo, de acuerdo a los resultados obtenidos al final del Capítulo 3. Sin embargo, dado que la mayor dispersión del hierro de este catalizador ha podido incrementar el valor del parámetro k_2 , también puede haber influido en que la constante k_1 haya aumentado por efecto de los centros de hierro más dispersos. De esta forma, una altísima dispersión tampoco sería adecuada para los catalizadores Fe/CA, ya que favorece una rápida descomposición del H_2O_2 disminuyendo el rendimiento hacia la producción de $\bullet\text{OH}$ (Tabla 5.2). En el resto de los catalizadores, la oxidación del soporte parece tener una mayor contribución al valor de k_1 que el aumento producido por el hierro, sin embargo, ambos fenómenos no pueden analizarse de forma independiente a partir de los experimentos realizados.

Por tanto, a partir del estudio de la descomposición de H_2O_2 en presencia de metanol, se corrobora que los carbones activos estudiados en este trabajo no son muy eficientes en la descomposición del H_2O_2 hacia radicales hidroxilo, ya que una buena parte del reactivo se pierde en agua y oxígeno molecular. Sin embargo, al introducir el hierro en los catalizadores aumenta de forma considerable el rendimiento hacia la producción de $\bullet\text{OH}$ debido por un lado a la actividad del hierro en la formación de estas especies intermedias y, por otro, a la disminución de la descomposición por parte de la superficie del carbón activo. De esta forma, con esta metodología se ha podido extraer información muy relevante para el proceso de oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 , resultando una herramienta muy útil para el análisis de los catalizadores.

Los catalizadores que han mostrado el mayor rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo en presencia de metanol fueron Fe/CN-5 y Fe/CN-6, con un 2% de hierro y que también presentaron el mejor comportamiento en la reacción de oxidación de fenol en el apartado 4.5.2 del capítulo anterior.

5.2. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE FENOL

A pesar de la utilidad de los resultados obtenidos en el apartado anterior, cabe destacar que el metanol no se adsorbe sobre la superficie del catalizador y el fenol sí. De esta forma, es posible que el comportamiento del catalizador se vea modificado en presencia de un orgánico adsorbido sobre la superficie del mismo. Por otro lado, es conocido que la presencia de hidroquinona/p-benzoquinona durante la oxidación de fenol mediante sistemas $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ da lugar a una aceleración de la reacción debido a la reducción del Fe(III) a Fe(II) por parte de estos compuestos [16,17,14]. Cabe pensar que, dado que en la oxidación de fenol con los catalizadores Fe/CA se han observado hidroquinona y p-benzoquinona como intermedios de reacción, este fenómeno pudiera ocurrir durante el transcurso de la reacción con fenol pero no con metanol.

Por este motivo se ha evaluado la reacción de descomposición durante la oxidación de fenol determinando el oxígeno formado con el catalizador Fe/CN-6, que presentó uno de los mejores rendimientos hacia la formación de radicales hidroxilo en presencia de metanol, y que además fue seleccionado como el mejor catalizador en el capítulo anterior.

La cantidad normalizada de oxígeno formado en el transcurso de la oxidación de fenol se ha representado en la Figura 5.3 junto con los resultados obtenidos en la descomposición directa y en presencia de metanol.

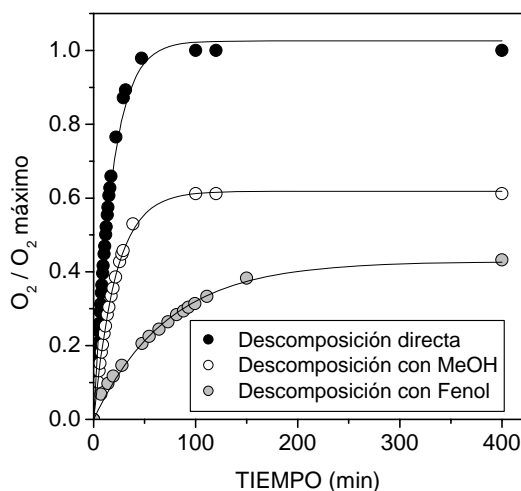


Figura 5.3. Evolución del oxígeno formado con el catalizador Fe/CN-6 en experimentos de descomposición directa, descomposición con MeOH y oxidación de fenol (Las líneas representan el ajuste de los datos)

Puede observarse que en presencia de fenol, tanto la cantidad de oxígeno formado como la velocidad de formación han disminuido considerablemente. Análogamente a los experimentos con metanol se han calculado los rendimientos globales hacia la producción de oxígeno y radicales hidroxilo según las ecuaciones (5.25) y (5.26), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.4 comparados con los de MeOH.

Tabla 5.4. Rendimientos globales hacia la producción de O_2 y radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de MeOH y fenol

CATALIZADOR	Y_{O_2} (%)	$\text{Y}_{\bullet\text{OH}}$ (%)
Fe/CN-6/MeOH	61,2	38,8
Fe/CN-6/Fenol	43,2	56,8

Los resultados muestran que el rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo ha aumentado casi un 20% con fenol respecto del metanol, incluso aunque el fenol no se encontrara en exceso durante el ensayo. Según el mecanismo simplificado planteado para la

descomposición de H_2O_2 en presencia de un orgánico (reacciones (5.21), (5.22) y (5.24)), y suponiendo que todos los radicales hidroxilo formados reaccionan con el fenol y sus derivados, se han calculado las constantes cinéticas k_1 y k_2 , correspondientes a la formación de oxígeno y radicales $\bullet\text{OH}$, respectivamente, de la misma forma que para los experimentos con MeOH. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5 y la curva resultante del ajuste es la que se muestra en la Figura 5.3.

Tabla 5.5. Comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos con metanol y fenol

CATALIZADOR	Fe/CN-6
$k_d(\text{MeOH}) (\text{min}^{-1})$	$0,045 \pm 0,0005$
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,028 \pm 0,0005$
$k_2 (\text{min}^{-1})$	$0,017 \pm 0,001$
r^2	0,999
$k_d(\text{FENOL}) (\text{min}^{-1})$	$0,014 \pm 0,0007$
$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,006 \pm 0,0005$
$k_2 (\text{min}^{-1})$	$0,008 \pm 0,001$
r^2	0,991

Puede observarse que se ha producido una importante disminución en todos los parámetros cinéticos debido a que el fenol y/o sus intermedios aromáticos adsorbidos pueden taponar parte de los centros activos del catalizador, impidiendo la descomposición del agua oxigenada. El descenso que ha sufrido la constante k_1 en presencia de fenol es de aproximadamente un 80%, mientras que para la constante k_2 se ha encontrado una disminución de alrededor del 50%. De esta forma, la presencia de fenol adsorbido ha afectado tanto a la descomposición a agua y oxígeno debida, fundamentalmente, a la superficie del carbón activo, como a la descomposición hacia radicales $\bullet\text{OH}$. Sin embargo, es posible que la presencia de quinonas en el medio de reacción haya favorecido un aumento paralelo de la constante de formación de radicales hidroxilo gracias a su capacidad para reducir el hierro [14,16,17], lo que se traduce en el menor descenso observado para el valor de k_2 respecto de k_1 con fenol.

Estos resultados ponen de manifiesto un mayor aprovechamiento del H_2O_2 cuando se utilizan los catalizadores Fe/CA en la oxidación de fenol con respecto a la oxidación de metanol. De esta forma, los catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo utilizan el H_2O_2 de forma más eficiente si el orgánico a oxidar se adsorbe sobre la superficie del catalizador. Por

otro lado, la formación de hidroquinona/p-benzoquinona, en el caso concreto de la oxidación de fenol, parece tener un efecto positivo favoreciendo la reducción de las especies de Fe(III) de la superficie del catalizador Fe/CA como ocurre en los sistemas homogéneos [14,16,17].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. C. A. Oliveira, C. N. Silva, M. I. Yoshida, R. M. Lago, *Carbon* 42 (2004) 2279.
- [2] W. P. Kwan, B. M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1150.
- [3] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Martín, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* 11 (1995) 4386.
- [4] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon* 37 (1999) 1379.
- [5] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Carbon* 38 (2000) 1995.
- [6] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [7] A. Georgi, F. D. Kopinke, *Appl. Catal. B. Environ.* 58 (2005) 9.
- [8] L. B. Khalil, B. S. Girgis, T. A. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1132.
- [9] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *Chemosphere* 51 (2003) 935.
- [10] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *J. Environ. Sci. Health* 38 (2003) 1233.
- [11] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Órfao, *J. Haz. Mat.* 162 (2009) 736.
- [12] S. S. Lin, M. D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417.
- [13] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, *Water Res.* 35 (2001) 2291.
- [14] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.
- [15] C. M. Miller, R. L. Valentine, *Water Res.* 33 (1999) 2805.
- [16] R. Chen, J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2399.
- [17] J. Gallard, J. De Laat, *Chemosphere* 42 (2001) 405.

CAPÍTULO 6:

CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN DE FENOL CON H₂O₂ Y UN CATALIZADOR Fe/CA

En los Capítulos 4 y 5 se ha analizado el comportamiento de diferentes catalizadores Fe/CA en la oxidación de fenol con H₂O₂, demostrándose que se trata de un proceso prometedor para la eliminación de dicho contaminante. A partir de los resultados obtenidos se ha seleccionado el mejor catalizador (Fe/CN-6) atendiendo tanto a su actividad como a su estabilidad en el medio de reacción. Este capítulo se ha centrado en evaluar la estabilidad y la actividad de este catalizador en régimen de operación continuo, analizándose la influencia de las diferentes variables de operación del proceso para, finalmente, determinar un modelo cinético que permita describir la evolución de la oxidación de fenol con H₂O₂ empleando dicho catalizador.

6.1. ESTUDIOS PREVIOS

Una vez seleccionado el catalizador Fe/CN-6 como uno de los más activos y estable a partir de los experimentos realizados en discontinuo, a continuación se presentan una serie de estudios previos con el fin de analizar su comportamiento en régimen de operación continuo, utilizando un reactor tipo tanque agitado, analizando la influencia de las diferentes condiciones de operación estudiadas.

6.1.1. COMPORTAMIENTO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Fe/CA EN RÉGIMEN CONTINUO

En primer lugar, todos los estudios anteriores de actividad y estabilidad se realizaron en reactores discontinuos donde, al trabajar de esta manera, los fenómenos de adsorción del propio fenol y de los intermedios aromáticos formados son muy importantes durante la reacción. De este modo, pudo observarse cómo el porcentaje de carbono orgánico eliminado del medio era superior al carbono orgánico realmente mineralizado, debido a que una parte de la materia orgánica quedaba adsorbida al final de la reacción. Sin embargo, en régimen de operación continuo, una vez alcanzado el estado estacionario, la contribución de los procesos de adsorción a la desaparición del contaminante del medio será poco significativa, por lo que la desaparición tanto del fenol como de sus intermedios de reacción puede atribuirse únicamente a la reacción de oxidación [1,2].

Por otro lado, una de las principales causas de desactivación de los catalizadores Fe/CA durante la oxidación catalítica de fenol es la lixiviación de la fase activa de hierro al medio de reacción, siendo el ácido oxálico uno de los principales responsables de este fenómeno [2, 3,4,5,6,7]. Por este motivo se ha analizado la estabilidad del catalizador en ensayos de 180 horas de duración prestando especial atención al fenómeno de lixiviación durante el proceso.

El experimento de estabilidad del catalizador Fe/CN-6 se llevó a cabo en las siguientes condiciones de operación: $T=50^\circ\text{C}$, presión atmosférica, $[\text{Fenol}]_0=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cantidad estequiométrica), $\text{pH}_0=3$, $W/Q=500\text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$, $\omega=650\text{ r.p.m}$ y catalizador en polvo con tamaño de partícula entre 63 y 100 μm . La concentración de hierro medida a la salida del

reactor así como las conversiones de fenol, H_2O_2 y COT se representan en función del tiempo en la Figura 6.1 (a) y (b), respectivamente.

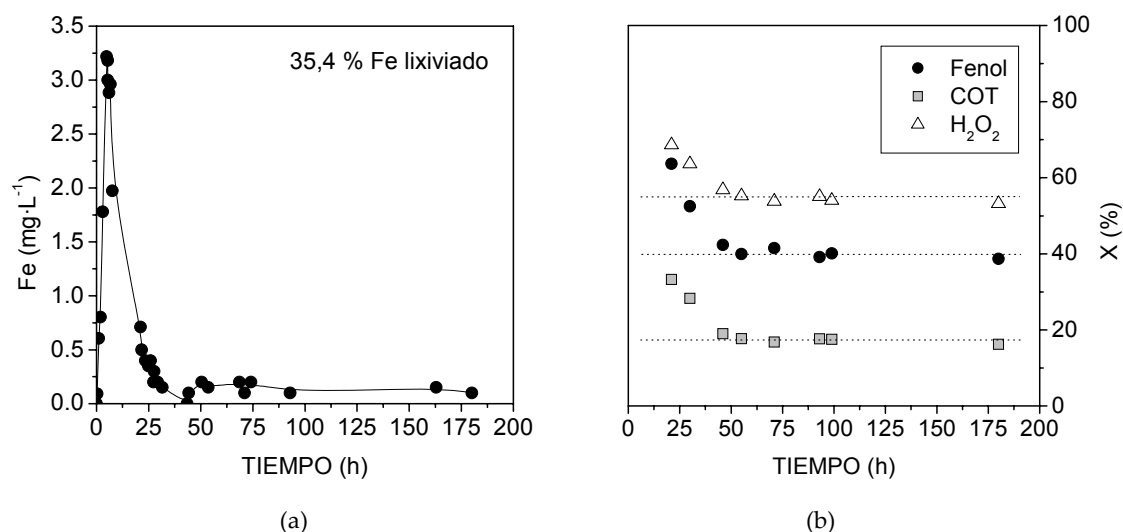


Figura 6.1. (a) Evolución del Fe lixiviado durante el experimento de larga duración. (b) Conversiones de Fenol, COT y H_2O_2 a la salida del reactor durante el experimento de larga duración

Puede observarse que se produce una pérdida de hierro al inicio de la reacción, cuyo máximo de concentración se alcanza en torno a 15 horas de operación con un valor de 3,25 mg·L⁻¹, valor muy por debajo de los 10 mg·L⁻¹ permitidos por la legislación vigente en la Comunidad de Madrid [8]. A partir de este momento va disminuyendo la concentración de hierro a la salida del reactor hasta hacerse prácticamente despreciable, con valores inferiores a 0,2 mg·L⁻¹, a partir de 30 horas de operación. Integrando el área bajo la curva y teniendo en cuenta el caudal, la masa de catalizador empleado y el porcentaje de hierro de este catalizador, se ha calculado que el sistema catalítico ha sufrido una pérdida en torno al 35,4% del hierro.

Por otro lado, en la Figura 6.1 (b) puede observarse que la conversión de fenol, COT y H_2O_2 va disminuyendo durante las primeras horas de operación, hasta alcanzar un valor constante tras 40 horas, cuando prácticamente ya no se produce una lixiviación de hierro significativa, y se ha alcanzado el estado estacionario en cuanto a los fenómenos de adsorción. A partir de este momento las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 han permanecido constantes a lo largo de la duración del experimento.

En la Figura 6.2 se han representado las concentraciones de los intermedios de reacción detectados a la salida del reactor en el transcurso del experimento. La p-benzoquinona fue el intermedio aromático observado en mayor concentración, siendo muy pequeñas las concentraciones de catecol, hidroquinona y resorcinol observadas. Por otro lado, los ácidos de cadena corta detectados fueron maléico, oxálico, acético, fórmico y en muy baja concentración el ácido fumárico, análogamente a los resultados obtenidos al operar en régimen discontinuo.

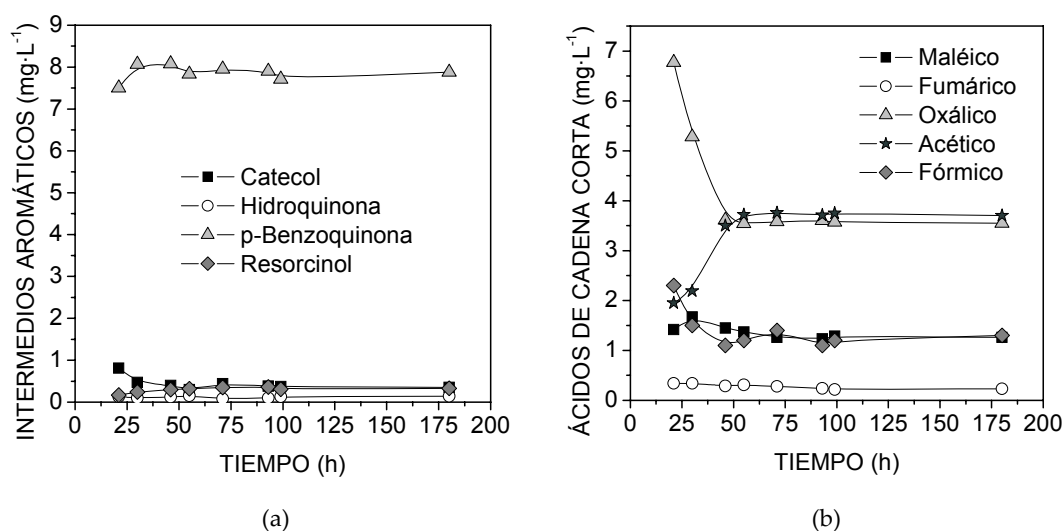


Figura 6.2. (a) Evolución de los intermedios aromáticos durante el experimento de larga duración. (b) Evolución de los ácidos de cadena corta durante el experimento de larga duración

Del mismo modo que se observó para el fenol, COT y H_2O_2 , es a partir de 40 horas de operación aproximadamente cuando puede considerarse que se ha alcanzado el estado estacionario, momento a partir del cual la concentración de todos los intermedios detectados permanece prácticamente constante. De esta forma, en el sistema estudiado, el catalizador sufre un período inicial de pérdida de hierro a la vez que se produce la eliminación de fenol tanto por adsorción como por oxidación, para finalmente, una vez alcanzado el estado estacionario, mantenerse estable en las condiciones estudiadas.

Para analizar los principales cambios producidos en el catalizador durante el transcurso de la reacción se ha realizado el estudio de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y el análisis químico del contenido en hierro del catalizador después de su uso en reacción. Además, el catalizador usado fue sometido a la extracción con NaOH del mismo modo que los

catalizadores del Capítulo 4. Los resultados obtenidos a partir de estos análisis se presentan en la Tabla 6.1, junto con los respectivos valores para el catalizador fresco con fines comparativos.

Tabla 6.1. Caracterización del catalizador después de la reacción

CATALIZADOR	Fe/CN-6 (fresco)	Fe/CN-6R (usado)
Fe (% peso)	2,2	1,3
S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	834	310
A_{EXTERNA} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	75	100
V_{MICRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,327	0,099
V_{TOTAL} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	0,617	0,349
COT adsorbido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,0	51,2

En primer lugar, puede observarse que la pérdida de hierro que se ha producido en el catalizador usado en reacción según el análisis químico por ICP-OES ha sido aproximadamente de un 40%, prácticamente igual al valor calculado a partir de los datos de lixiviación presentados en la Figura 6.1 (a). Por otro lado, se ha producido una gran disminución en las propiedades texturales del catalizador, superior al 50% tanto en el área BET como en el volumen de microporos. Esta disminución podría deberse al bloqueo de la estructura microporosa del catalizador por parte de compuestos orgánicos adsorbidos sobre su superficie. De esta forma, al realizar la extracción con NaOH, el catalizador usado presentó una cantidad de COT adsorbido de aproximadamente $50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de catalizador. Esta cantidad de COT adsorbido supone aproximadamente un 17% del COT eliminado a lo largo de todo el experimento. Para completar el análisis del catalizador usado sería necesario realizar estudios más detallados acerca de la naturaleza del COT adsorbido, si son especies poliméricas o no, y analizar mediante otras técnicas de caracterización la dispersión y distribución de la fase activa de hierro después de la reacción.

6.1.2. LIMITACIONES DIFUSIONALES

La reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno en fase acuosa utilizando un catalizador sólido implica una serie de procesos de transferencia de materia de los reactivos hasta los centros activos del catalizador y de los productos hasta el seno del líquido dado que se

trata de una reacción bifásica líquido-sólido. De forma general, las etapas que describen un proceso de reacción sobre un catalizador sólido son las siguientes:

- 1) Transporte de los reactantes, fenol y H_2O_2 , desde el seno de la fase líquida hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 2) Transporte de ambos reactantes a través de la estructura porosa hasta los centros activos del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactantes en los centros activos del catalizador.
- 4) Reacción catalítica, propiamente dicha, en los centros activos del catalizador.
- 5) Desorción de los productos de reacción.
- 6) Transporte de los productos a través de la estructura porosa del catalizador.
- 7) Transporte de los productos desde el exterior de la superficie de la partícula catalítica al seno de la fase líquida.

Las etapas de adsorción (3), reacción catalítica (4) y desorción (5) son etapas en serie que corresponden a la propia reacción catalítica superficial, mientras que el resto suponen fenómenos físicos de transferencia de materia externa e interna. La velocidad global del proceso será igual a la velocidad de la etapa más lenta del mecanismo. Cuando las etapas de difusión (1, 2, 6 y 7) sean muy rápidas en comparación con las etapas de reacción superficial (3, 4 y 5), la concentración de un reactante en el interior de la estructura porosa del catalizador será igual a la concentración en la fase líquida. En esta situación, las etapas de difusión no afectan a la velocidad global de reacción. Sin embargo, si las etapas de reacción química son muy rápidas comparadas con las etapas de difusión, el transporte de materia afecta a la velocidad global de la reacción.

❖ Transferencia de materia externa

La reacción de oxidación de fenol en régimen continuo se ha llevado a cabo en un reactor tipo tanque agitado. Para establecer las condiciones adecuadas en las que no exista control de la transferencia de materia externa sobre el proceso se han realizado ensayos de oxidación de fenol variando la velocidad de agitación.

Las condiciones de operación estudiadas fueron: $T=50^\circ$ y 90° C, presión atmosférica, $[\text{Fenol}]_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0=3$, $W/Q=500 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$, catalizador en polvo con d_p

entre 63 y 100 μm y ω variable entre 200 y 1000 r.p.m. Los resultados obtenidos para las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 se muestran en la Figura 6.3, para las dos temperaturas estudiadas.

Se observa un aumento en la conversión de fenol, COT y H_2O_2 hasta 600 r.p.m. a las dos temperaturas estudiadas. A partir de este valor, todas las conversiones permanecen constantes al aumentar la velocidad de agitación, resultados que indican que entre 600 y 1000 r.p.m. no existen limitaciones difusionales debidas a la transferencia de materia externa. Por tanto, para todo el conjunto de experimentos realizados para llevar a cabo el estudio cinético, se ha elegido una velocidad de agitación de 650 r.p.m, para evitar que el transporte de los reactantes desde el seno de la fase líquida hasta la superficie del catalizador afecte a la velocidad global de reacción.

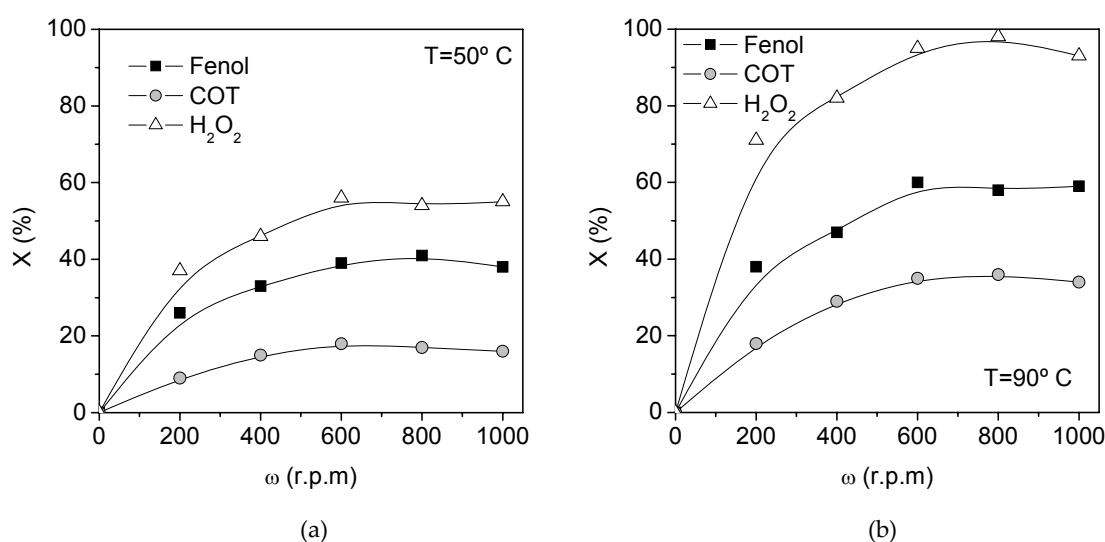


Figura 6.3. Influencia de la velocidad de agitación en la conversión de fenol, COT y H_2O_2

(a) 50° C y (b) 90° C

❖ Transferencia de materia interna

Para evaluar experimentalmente si existe control del transporte de los reactantes y/o productos a través de la estructura porosa del catalizador (difusión interna) en el proceso global, se suele analizar la conversión obtenida en función del tamaño de partícula del catalizador, manteniendo el resto de las condiciones constantes. Con la finalidad de eliminar en

la medida de lo posible el control por difusión interna, en todos los casos se ha trabajado con el catalizador en polvo, con un tamaño de partícula tamizado entre 63 y 100 µm.

Las posibles limitaciones difusionales en el interior de los poros del catalizador se han evaluado a partir del módulo adimensional de Weisz-Prater [9], definido según la siguiente ecuación:

$$C_{W-P} = \frac{(-r_i) \cdot \rho_p \cdot R_p^2}{D_{ef,i} \cdot C_{is}} < 1 \quad (6.1)$$

donde $(-r_i)$ es la velocidad de reacción observada para el compuesto i ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ_p es la densidad de la partícula de catalizador ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), R_p es el radio de la partícula de catalizador (cm), $D_{ef,i}$ es la difusividad efectiva del compuesto i a través de los poros del catalizador ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y C_{is} es la concentración del compuesto i en la superficie del catalizador ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), que en ausencia de limitaciones por transferencia de materia externa puede considerarse la concentración del compuesto i en el seno de la fase líquida. Este criterio establece que si el resultado de la ecuación (6.1) es menor que 1, puede asumirse que el sistema no opera bajo limitaciones difusionales por transferencia de materia interna.

El módulo de Weisz-Prater se ha determinado tanto para el fenol como para el peróxido de hidrógeno a todas las temperaturas de trabajo, utilizando las concentraciones y velocidades iniciales.

La densidad de la partícula de catalizador se ha determinado a partir de la densidad del sólido y del volumen total de poros, obtenido a partir de la isoterma de nitrógeno y de la porosimetría de mercurio. Por otro lado, la densidad del sólido se ha determinado teóricamente a partir de la densidad del grafito y del óxido de hierro presente en el catalizador. Estos cálculos se muestran a continuación en las ecuaciones (6.2-6.4):

$$\rho_s = f_{\text{grafito}} \cdot \rho_{\text{grafito}} + f_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6.2)$$

donde f_{grafito} y $f_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ son las fracciones másicas de grafito y óxido de hierro en el catalizador, respectivamente y, ρ_{grafito} y $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, son las densidades teóricas del grafito y del óxido de hierro.

De esta forma, la densidad de la partícula catalítica puede definirse como:

$$\rho_P = \frac{\text{masa catalizador}}{\text{volumen sólido} + \text{volumen poros}} \quad (6.3)$$

y su inversa como:

$$\frac{1}{\rho_P} = \frac{\text{volumen sólido} + \text{volumen poros}}{\text{masa sólido}} = \frac{1}{\rho_S} + V_{TOTAL} \quad (6.4)$$

Por otro lado, la difusividad efectiva de cada compuesto, $D_{ef,i}$, se ha determinado según la ecuación (6.5) [10,11]:

$$D_{ef,i} = D_i \cdot \frac{\varepsilon_P}{\tau_P} \quad (6.5)$$

donde D_i es la difusividad molecular del compuesto i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ε_P es la porosidad del catalizador y τ_P es la tortuosidad del catalizador. La tortuosidad del catalizador Fe/CA puede considerarse aproximadamente 3, valor utilizado en la bibliografía para sistemas basados en carbones activos [10,11].

La porosidad del catalizador puede definirse según la ecuación (6.6):

$$\varepsilon_P = \frac{\text{Volumen poros}}{\text{Volumen poros} + \text{Volumen sólido}} = \frac{V_{TOTAL}}{V_{TOTAL} + \frac{1}{\rho_S}} \quad (6.6)$$

La difusividad molecular de cada compuesto se ha determinado según la ecuación empírica de de Wilke-Chang:

$$D_i = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot M_d)^{1/2} \cdot T}{\mu_d \cdot V_i^{0,6}} \quad (6.7)$$

donde ϕ es un parámetro de asociación del disolvente que toma el valor de 2,6 para el agua, M_d es la masa molecular del disolvente (g·mol⁻¹), T es la temperatura de operación (K), μ_d es la viscosidad del disolvente (cP) y V_i es el volumen molar del soluto i a su temperatura de ebullición (cm³·mol⁻¹) calculado por el método de Schroeder [12].

Los valores para las propiedades del catalizador, disolvente (agua), fenol y peróxido de hidrógeno se presentan en las Tablas 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5, respectivamente.

Tabla 6.2. Propiedades del catalizador que intervienen en la reacción de oxidación de fenol

PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	
ρ_s (g·cm ⁻³)	2,316
V_{TOTAL} (cm ³ ·g ⁻¹)	0,617
ρ_P (g·cm ⁻³)	0,953
ϵ_P	0,588
τ_P	3
R_P (cm)	4,075·10 ⁻³

Tabla 6.3. Propiedades del agua para la determinación de la difusividad de los reactantes

T (°C)	50	75	90
M_d (g·mol ⁻¹)	18	18	18
μ_d (cP)	0,547	0,383	0,314

Tabla 6.4. Propiedades del fenol y datos experimentales para la determinación del criterio de Weisz-Prater

T (°C)	50	75	90
V_i (cm ³ ·mol ⁻¹)	105	105	105
D_i (cm ² ·s ⁻¹)	1,83·10 ⁻⁵	2,82·10 ⁻⁵	3,58·10 ⁻⁵
$D_{ef,i}$ (cm ² ·s ⁻¹)	3,59·10 ⁻⁶	5,53·10 ⁻⁶	7,02·10 ⁻⁶
$(-r_i)$ (molC·g ⁻¹ ·s ⁻¹)	5,00·10 ⁻⁷	1,00·10 ⁻⁶	1,37·10 ⁻⁶
C_{is} (molC·cm ⁻³)	6,41·10 ⁻⁶	6,38·10 ⁻⁶	6,38·10 ⁻⁶

Tabla 6.5. Propiedades del H_2O_2 y datos experimentales para la determinación del criterio de Weisz-Prater

T (°C)	50	75	90
V_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	28	28	28
D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$
$D_{\text{ef},i}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,94 \cdot 10^{-6}$	$8,55 \cdot 10^{-6}$	$8,92 \cdot 10^{-6}$
$(-r_i)$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$8,50 \cdot 10^{-7}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$
C_{is} ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$

Finalmente, los valores del número adimensional de Weisz-Prater calculados para el fenol y el H_2O_2 a partir de la ecuación (6.1) se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Número de Weisz-Prater para el fenol y H_2O_2 a las temperaturas de operación estudiadas

T (°C)	Fenol	H_2O_2
50	0,34	0,12
75	0,45	0,48
90	0,48	0,70

En todos los casos analizados el número de Weisz-Prater ha resultado ser menor que la unidad, lo que indica que con el tamaño de partícula utilizado no existiría control por difusión interna en el proceso estudiado ni para el fenol, ni para el peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el mayor valor obtenido para el agua oxigenada a la temperatura más alta, 90° C, indica que una variación en las condiciones de operación en la descomposición del H_2O_2 , ya sea un aumento del tamaño de partícula o incluso de la temperatura, podría dar lugar a la existencia de ciertas limitaciones difusionales durante el proceso de oxidación estudiado.

Con todas estas consideraciones y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede asumir que el sistema se encuentra en régimen de control químico, en las condiciones de operación estudiadas, con lo que a partir de los experimentos realizados se puede llegar a determinar la cinética química que gobierna el proceso global de oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 .

6.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En el apartado anterior se ha comprobado la estabilidad del catalizador durante el proceso de oxidación de fenol, y se ha establecido que la velocidad de la reacción está controlada por la etapa química de reacción, trabajando a 650 r.p.m. y con el catalizador en polvo tamizado entre 63 y 100 μm .

El objetivo de este apartado consiste en analizar la influencia que ejercen las principales variables de operación: masa de catalizador, concentración inicial de H₂O₂, temperatura y concentración inicial de fenol, sobre la reacción de oxidación de fenol operando en régimen continuo en un reactor tipo tanque agitado. En la Tabla 6.7 se resumen las condiciones experimentales estudiadas.

Tabla 6.7. Condiciones de los ensayos realizados para el estudio cinético de oxidación de fenol con H₂O₂

W (g)	[Fenol] ₀ (mg·L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)	W/Q (g·min·L ⁻¹)
0,5	100	500	50	50, 100, 200, 500, 1000, 3676
2,0	100	500	50	200, 400, 1000, 2000, 3636
4,0	100	500	50	533, 800, 1333, 4000
0,5	100	250	50	50, 111, 190, 500, 1000, 3676
0,5	100	1000	50	50, 109, 190, 455, 1000, 3676
0,5	200	1000	50	50, 109, 190, 455, 1250, 3676
0,5	100	500	75	50, 106, 190, 500, 1000, 3676
0,5	100	500	90	50, 109, 190, 455, 1000, 3676
2,0	100	500	90	200, 1000
0,5	100	1000	90	50, 109, 190, 455, 1000, 3676

6.2.1. INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR. ANÁLISIS DE LA CONTRIBUCIÓN EN FASE HOMOGÉNEA

La reacción de oxidación catalítica de fenol con H₂O₂ se produce por la descomposición del agua oxigenada sobre el catalizador para dar lugar a la formación de radicales •OH, especie responsable de la oxidación de la materia orgánica [13]. Existen evidencias en la bibliografía científica sobre la existencia de contribución de procesos en fase homogénea a la velocidad

global de oxidación, en presencia de catalizadores heterogéneos basados en hierro, debido a la lixiviación del metal, al pH de trabajo que puede favorecer la reacción no catalítica entre el fenol y el H_2O_2 , o a otros efectos derivados de la instalación experimental utilizada [1,3,14,15,16,17, 18]. Además, los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{OOH}$ formados sobre la superficie del catalizador pueden dar lugar a la propagación de otras reacciones con el H_2O_2 también en fase homogénea [19,20].

Por tanto, según los resultados obtenidos en el Capítulo 5 y la bibliografía al respecto, en la reacción estudiada cabe la posibilidad de que exista cierta contribución de reacción homogénea al proceso global. De esta forma, esta contribución podría deberse al hierro lixiviado al medio de reacción o a que los radicales $\bullet\text{OH}/\bullet\text{OOH}$ formados en la superficie del catalizador pudieran abandonarla y reaccionar con el H_2O_2 presente en el seno del líquido, reacciones que a su vez producirían la formación de más radicales $\bullet\text{OH}/\bullet\text{OOH}$ que podrían reaccionar con la materia orgánica en disolución, descartándose la reacción homogénea no catalítica entre el H_2O_2 y el fenol en las condiciones de pH estudiadas [1].

En el caso de que se dé reacción en fase homogénea además del proceso heterogéneo, el balance de materia de un reactivo, i , en el reactor de mezcla perfecta una vez alcanzado el estado estacionario vendría determinado por la siguiente ecuación:

$$F_{i0} - F_i + r_{\text{Het}} \cdot W + r_{\text{Hom}} \cdot V = C_{i0} \cdot x_i + r_{\text{Het}} \cdot \frac{W}{Q} + r_{\text{Hom}} \cdot \frac{V}{Q} = 0 \quad (6.8)$$

donde F_{i0} y F_i son los caudales molares de entrada y salida del compuesto i , respectivamente, r_{Het} es la velocidad de reacción heterogénea del compuesto i expresada en términos de masa de catalizador y r_{Hom} es la velocidad de reacción homogénea del compuesto i en términos de volumen de reacción, W es la masa de catalizador, V el volumen de reacción, C_{i0} es la concentración de entrada del reactivo i , x_i es su conversión y Q el caudal volumétrico alimentado. Para un mismo valor de W/Q , la conversión del reactivo i aumentará al hacerlo el tiempo de residencia hidráulico, $t_R = V/Q$, si existiera contribución homogénea en el proceso.

Por tanto, para evaluar la posible contribución homogénea en el proceso se han realizado experimentos variando la cantidad de catalizador en los extremos del intervalo de temperaturas estudiado ($50^\circ\text{-}90^\circ\text{ C}$). Así, se obtienen datos con igual W/Q pero con distinto

tiempo de residencia hidráulico. Cabe destacar que una vez alcanzado el estado estacionario la concentración de hierro en disolución fue menor de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en todos los casos.

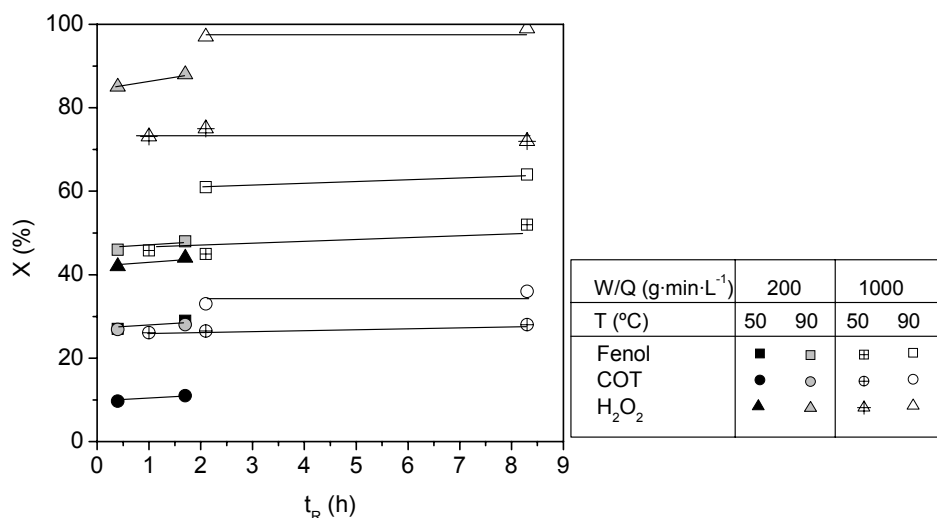


Figura 6.4. Conversiones de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de residencia para distintos W/Q y T

En la Figura 6.4 se han representado las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 en función del tiempo de residencia hidráulico, para un mismo valor de W/Q y T. En general, se observa un ligero aumento en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 al incrementarse el tiempo de residencia, sin embargo, dado que no supone más de un 5% en ningún caso, puede considerarse despreciable la contribución homogénea al proceso de oxidación de fenol en las condiciones de operación estudiadas.

6.2.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE H_2O_2

En los procesos de oxidación que emplean H_2O_2 como fuente de radicales hidroxilo, uno de los factores más importantes en cuanto al coste del proceso es la cantidad de peróxido de hidrógeno empleada. Para analizar la influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en el proceso de oxidación catalítica de fenol se han realizado experimentos con las siguientes condiciones de operación: $T=50^{\circ}$ y 90° C, presión atmosférica, $[\text{Fenol}]_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0=3$, W/Q entre 50 y $3700 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\omega=650 \text{ r.p.m.}$ La concentración de H_2O_2 se varió en 0,5, 1 y 2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización completa del fenol. En las Figuras 6.5 y 6.6 se han representado las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 en función de W/Q para

diferentes concentraciones de agua oxigenada a 50° y 90° C, respectivamente.

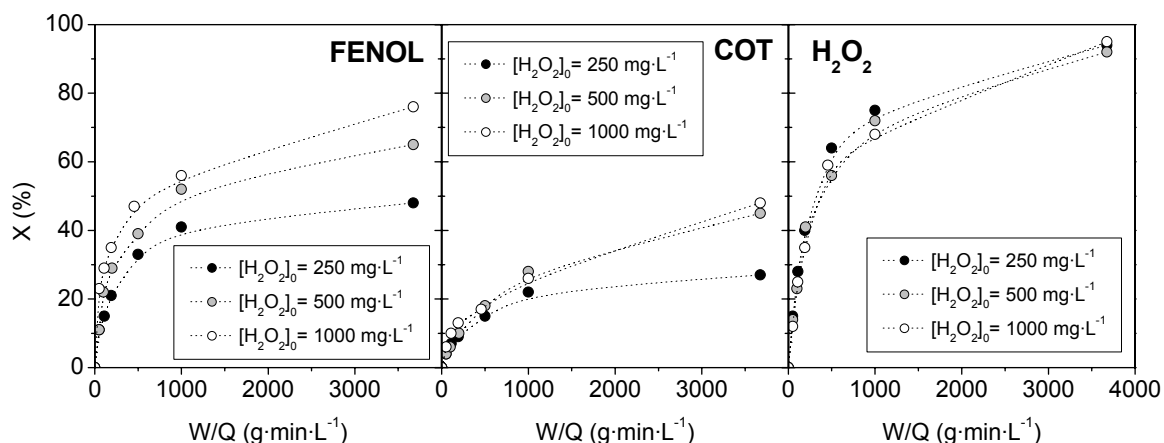


Figura 6.5. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 a 50° C

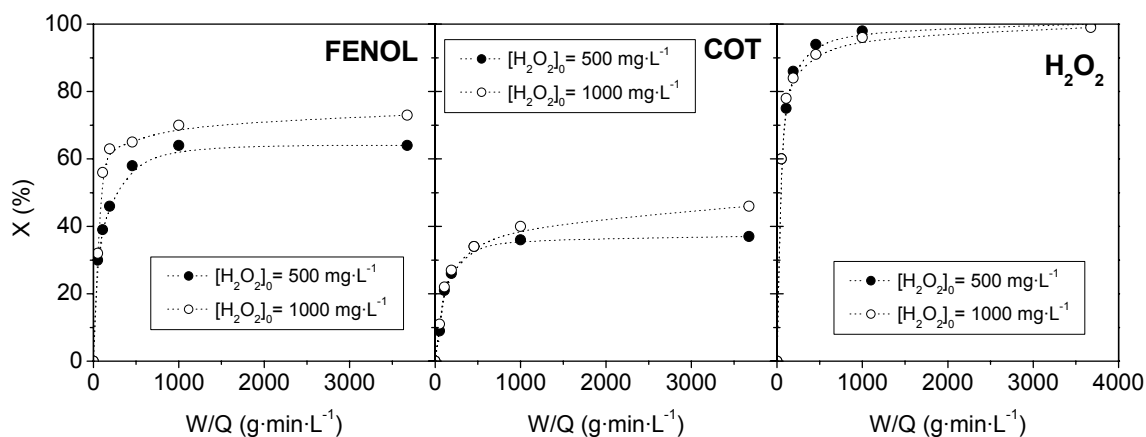


Figura 6.6. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 a 90° C

Se observa que en todos los casos la conversión de fenol aumenta al aumentar la concentración inicial de agua oxigenada. Sin embargo, la conversión de COT es muy similar en todos los casos hasta $W/Q=1000 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$, donde comienza a ser importante la falta de oxidante en el medio en los experimentos con $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 a 50° C y $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 a 90° C. Por otro lado, la conversión de H_2O_2 no se ve significativamente afectada por su mayor o menor concentración, lo que podría indicar, de forma preliminar, que la desaparición de este reactante

sigue una cinética aparente de primer orden respecto de su concentración.

Los intermedios de reacción detectados en todos los experimentos fueron la p-benzoquinona, catecol, hidroquinona y resorcinol y los ácidos de cadena corta maléico, oxálico, acético y fórmico. Atendiendo a las características de estas especies, a efectos comparativos, se han agrupado en intermedios aromáticos, ácidos orgánicos oxidables, como son el maléico y el fórmico, y ácidos orgánicos refractarios a los tratamientos tipo Fenton, como son el ácido oxálico y acético [21,22]. En todos los casos el COT medido fue muy similar al COT detectado según los intermedios, obteniéndose diferencias inferiores al 10%. Las Figuras 6.7, 6.8 (a) y (b) muestran la evolución del conjunto de los intermedios aromáticos, ácidos oxidables y ácidos refractarios, respectivamente, donde las concentraciones se han expresado en mmol de carbono por litro ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$).

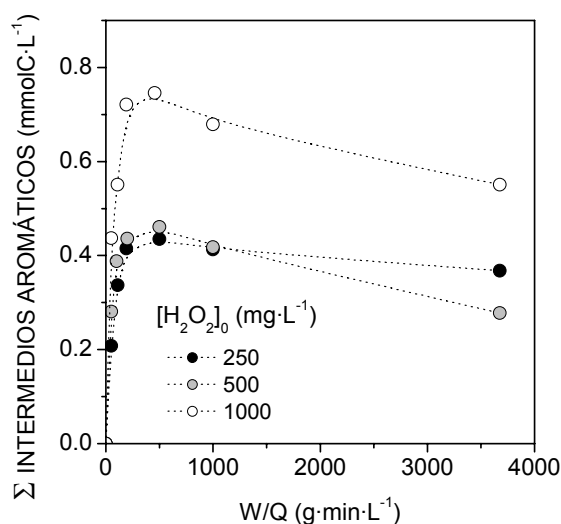


Figura 6.7. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las concentraciones de intermedios aromáticos detectados en el transcurso de los experimentos a 50°C

Puede observarse que no existen diferencias significativas en la evolución de los intermedios aromáticos al utilizar concentraciones iniciales de 250 o 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, aunque la menor concentración inicial de H_2O_2 analizada ha producido, en el primer caso, que los intermedios formados no comiencen a eliminarse al aumentar el parámetro W/Q . Por otro lado, una concentración inicial de H_2O_2 correspondiente al doble de la estequiométrica, ha favorecido la formación de mayores cantidades de intermedios aromáticos a todos los W/Q estudiados. A

partir de tiempos espaciales mayores de $500 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ se observa una disminución lenta de los intermedios aromáticos, debido a la falta de H_2O_2 en el medio dada su alta conversión a esos valores de tiempo espacial.

Por otro lado, en la Figura 6.8 (a) se observa que al aumentar la concentración inicial de H_2O_2 las concentraciones de ácidos orgánicos oxidables detectadas aumentan a medida que aumenta el tiempo espacial hasta valores de W/Q de $1000 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$. Además, la velocidad de formación y desaparición de estos intermedios es mayor a medida que aumenta la cantidad de H_2O_2 empleada. De esta forma, para una concentración de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, se obtiene la evolución más lenta con el tiempo espacial, mostrando una curva asintótica debido fundamentalmente a la falta de oxidante en el medio a valores altos de W/Q . Al aumentar la concentración de agua oxigenada en el medio, las velocidades de formación y oxidación de estos ácidos orgánicos parecen incrementarse, observándose mayores concentraciones e incluso un máximo en la curva de producción de estos ácidos cuando se utilizan $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Del mismo modo, la concentración de ácidos orgánicos refractarios se ha incrementado al aumentar la concentración de agua oxigenada, como se observa en la Figura 6.8 (b).

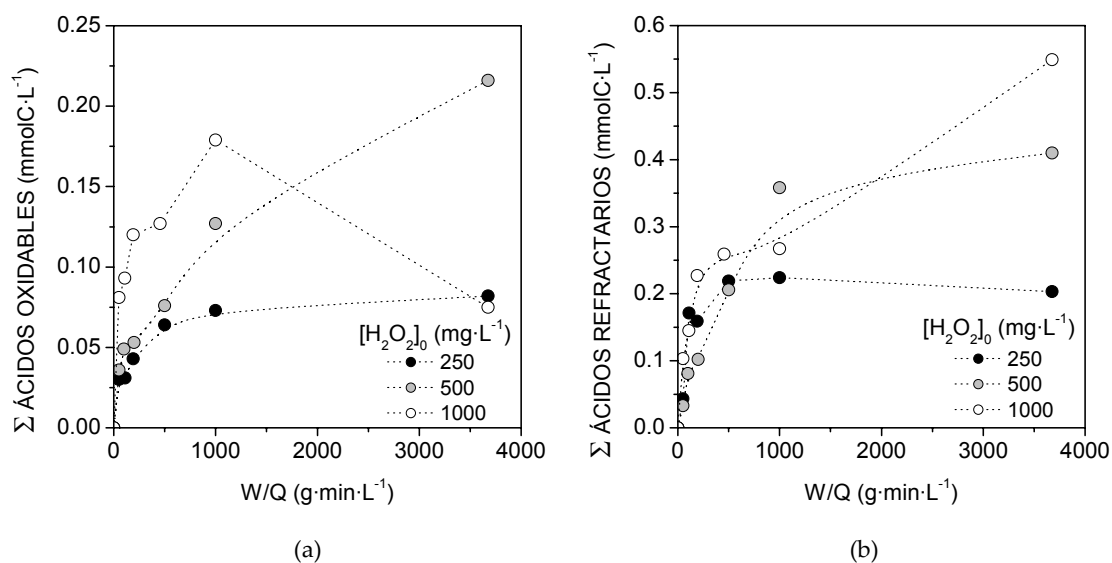


Figura 6.8. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las concentraciones de ácidos orgánicos oxidables (a) y refractarios (b), detectados en el transcurso de los experimentos a 50°C

Resultados similares se han obtenido al variar la concentración inicial de peróxido de hidrógeno trabajando a 90°C de temperatura, tal como revelan las Figuras 6.9 y 6.10.

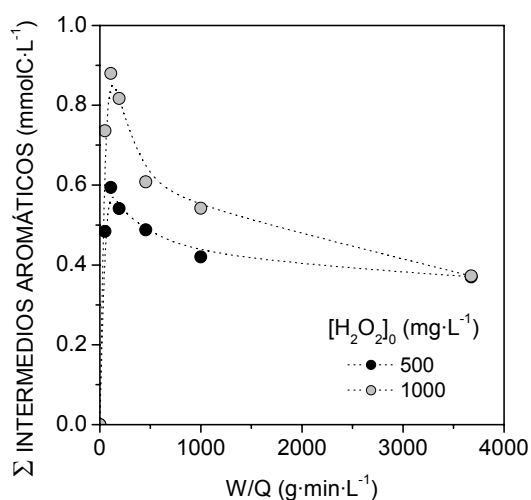


Figura 6.9. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las concentraciones de intermedios aromáticos detectados en el transcurso de los experimentos a 90°C

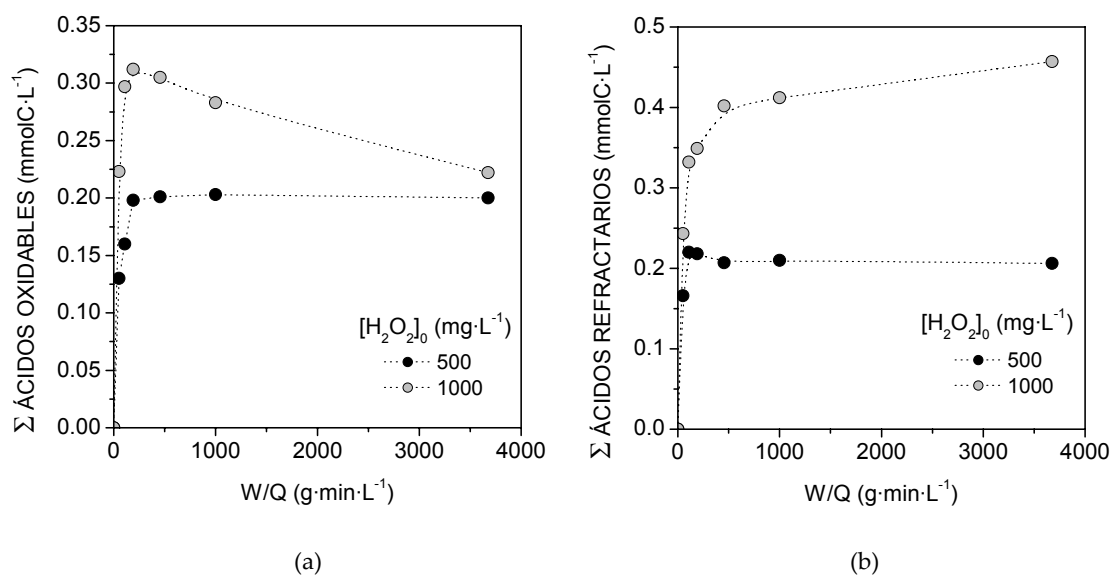


Figura 6.10. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en las concentraciones de ácidos orgánicos oxidables (a) y refractarios (b), detectados en el transcurso de los experimentos a 90°C

Por tanto, un aumento de la concentración inicial de H_2O_2 parece favorecer un aumento en la conversión de fenol y de sus intermedios de reacción, siendo necesario incluso trabajar con concentraciones más altas que las seleccionadas en este trabajo, para conseguir la eliminación total de los intermedios aromáticos que quedan en el medio de reacción. Sin embargo, las reacciones que se producen entre el H_2O_2 en exceso y los radicales hidroxilo formados podrían

dar lugar a un consumo ineficaz del oxidante, por lo que algunos autores han propuesto una dosificación del reactivo a lo largo del proceso como la forma más eficaz de aprovechar la mayor cantidad posible de H_2O_2 en la oxidación de la materia orgánica [18,23].

6.2.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En el proceso de oxidación de fenol mediante CWPO es conocido cómo el aumento de la temperatura hace aumentar de forma considerable las conversiones de H_2O_2 , fenol y COT [16,18,24,25,26]. Sin embargo, dado que el carbón activo también es capaz de descomponer el peróxido de hidrógeno de forma ineficaz, es posible que un aumento de temperatura favorezca esta reacción en detrimento de la formación de radicales hidroxilo. Así, en función de la energía de activación de cada reacción, podría existir un óptimo en la temperatura de operación.

Por este motivo y con el fin de poder determinar energías de activación en los modelos cinéticos que se propondrán, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la temperatura a 50°, 75° y 90° C, empleando dos concentraciones iniciales de H_2O_2 . El resto de las condiciones de operación se mantuvieron constantes y fueron: presión atmosférica, $[\text{Fenol}]_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0=3$, W/Q entre 50 y 3700 $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\omega=650 \text{ r.p.m.}$ En las Figuras 6.11 y 6.12 se muestra la evolución de las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 , en función de la temperatura de operación para experimentos realizados con 500 y 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , respectivamente.

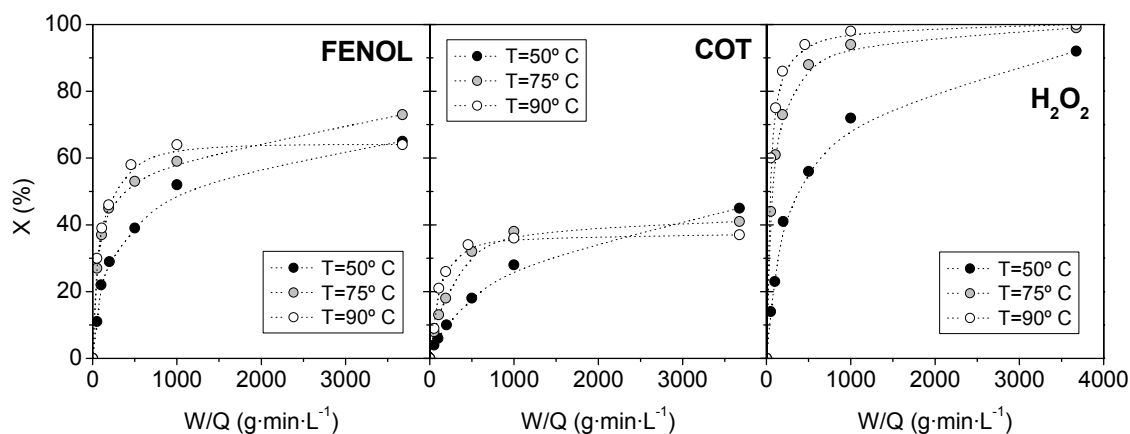


Figura 6.11. Influencia de la temperatura en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 para los experimentos con 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

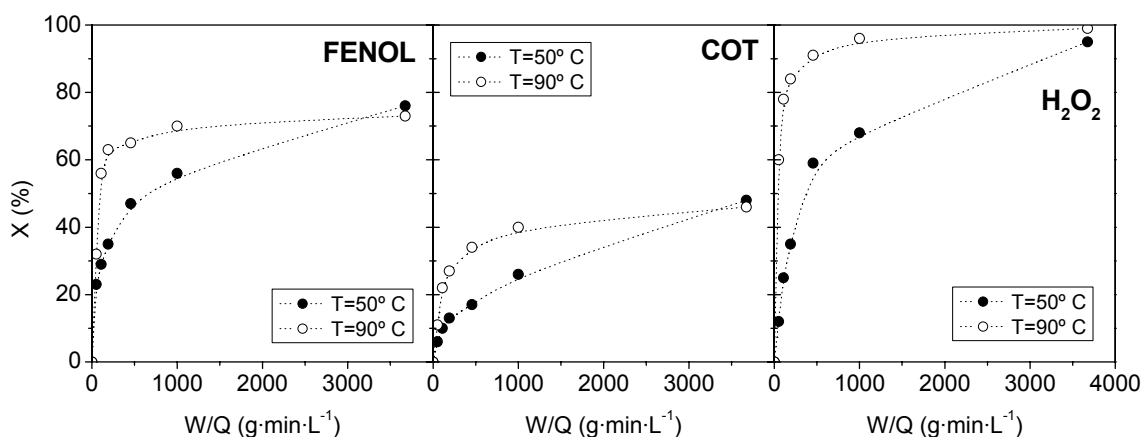


Figura 6.12. Influencia de la temperatura en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 para los experimentos con 1000 mg·L⁻¹ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

En todos los casos se observa un aumento de la conversión de fenol y de COT a medida que aumenta la temperatura, sin embargo, las diferencias encontradas entre 75° y 90°C son muy pequeñas respecto a las observadas entre 50° y 75°C , debido a la alta velocidad de descomposición del H_2O_2 a la temperatura más alta, alcanzando conversiones del 90% a valores del tiempo espacial de 500 g·min·L⁻¹. El mismo efecto ha sido observado por Guo y Al-Dahhan al estudiar la influencia de la temperatura utilizando como catalizador una arcilla pilareada con hierro [18].

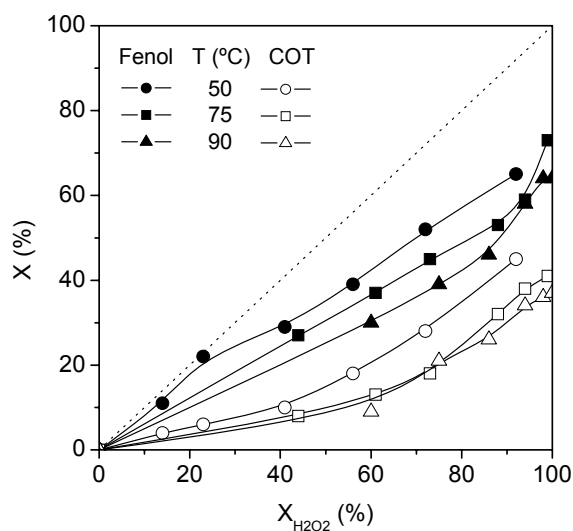


Figura 6.13. Conversiones de fenol y COT frente a la conversión de H_2O_2 en experimentos realizados con 500 mg·L⁻¹ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, estudiando la influencia de la temperatura

Para evaluar el aprovechamiento del agua oxigenada consumida en la reacción de oxidación de fenol y eliminación de COT, en la Figura 6.13 se han representado las conversiones de fenol y COT obtenidas frente a la conversión de agua oxigenada, para un mismo valor de W/Q , analizando la influencia de la temperatura con la concentración estequiométrica de H_2O_2 .

Puede observarse que para una misma conversión de H_2O_2 , tanto la conversión de fenol como la conversión de COT son siempre mayores a la menor temperatura estudiada, lo que indica un mayor aprovechamiento del peróxido de hidrógeno a $50^\circ C$. De esta forma, al aumentar la temperatura parece que se favorecen las reacciones involucradas en la descomposición del H_2O_2 que dan lugar a agua y oxígeno molecular, especies inactivas en la oxidación de la materia orgánica en las condiciones de operación estudiadas.

La evolución de los intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta se muestra en las Figuras 6.14-6.17, para todas las condiciones de operación analizadas.

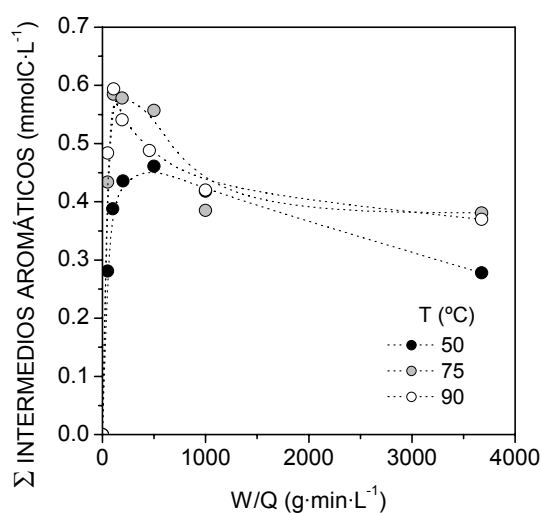


Figura 6.14. Influencia de la temperatura en las concentraciones de intermedios aromáticos detectados en el transcurso de los experimentos con $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[H_2O_2]_0$

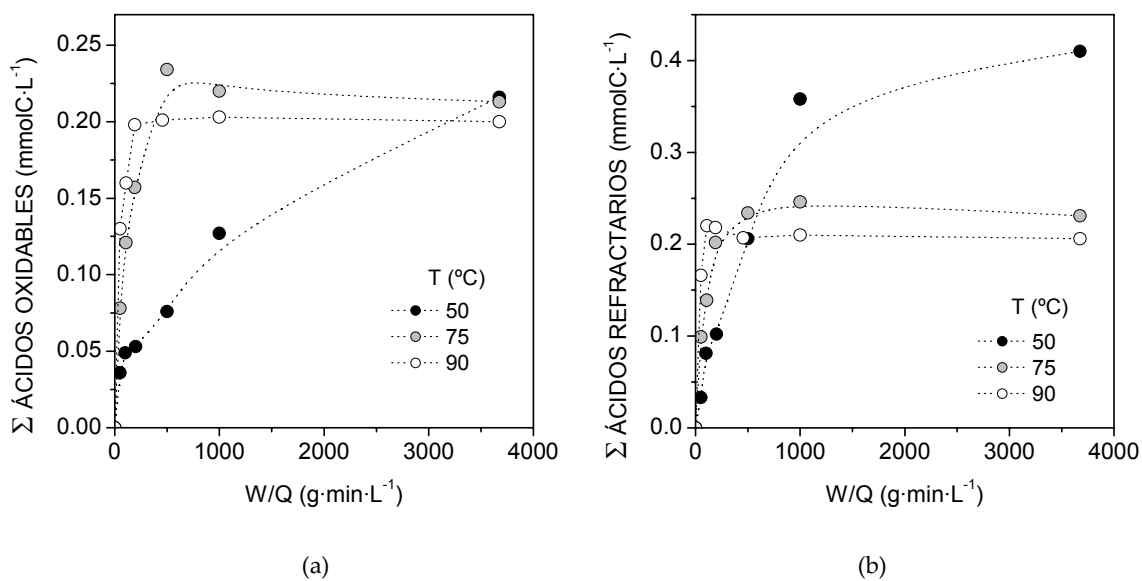


Figura 6.15. Influencia de la temperatura en las concentraciones de ácidos oxidables (a) y ácidos refractarios (b) detectados en el transcurso de los experimentos con 500 mg·L⁻¹ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

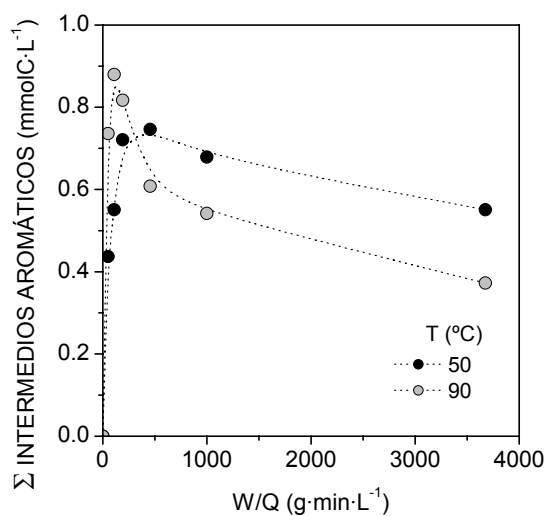


Figura 6.16. Influencia de la temperatura en las concentraciones de intermedios aromáticos detectados en el transcurso de los experimentos con 1000 mg·L⁻¹ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

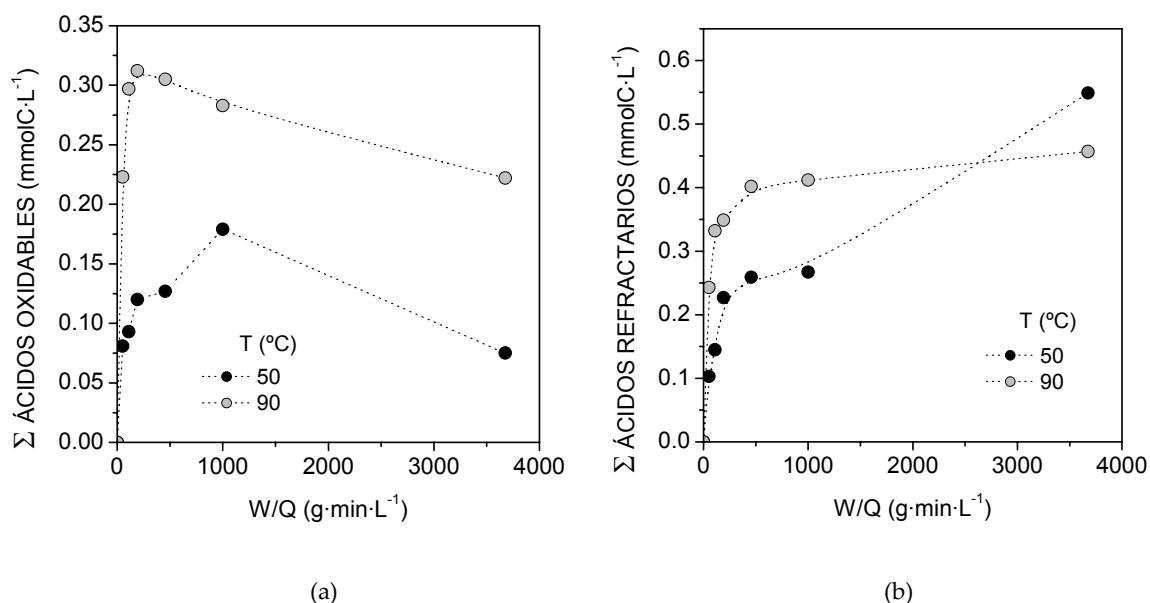


Figura 6.17. Influencia de la temperatura en las concentraciones de ácidos oxidables (a) y ácidos refractarios (b) detectados en el transcurso de los experimentos con $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

En todos los casos se observa que al aumentar la temperatura, la velocidad de producción y eliminación de los distintos intermedios oxidables (aromáticos y ácidos) aumenta hasta que ya no queda H_2O_2 en el medio, deteniéndose, por tanto, en este punto el avance de la reacción (Figuras 6.14, 6.15(a), 6.16 y 6.17(a)). Por otro lado, en la evolución de los ácidos orgánicos refractarios se observa el mismo efecto, es decir, una mayor velocidad de formación de los mismos al aumentar la temperatura y, sin embargo, mayores concentraciones detectadas a 50°C debido a que a las temperaturas más altas el H_2O_2 desaparece prácticamente del medio a partir de tiempos espaciales de $1000 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cabe destacar que a temperaturas de 90°C , podría ocurrir que los ácidos oxálico y acético no fueran tan refractarios al tratamiento, sin embargo, debido a la limitación de la rápida desaparición del H_2O_2 del medio de reacción, no se ha podido observar la eliminación de estos ácidos orgánicos incluso con $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración inicial de H_2O_2 y 90°C .

6.2.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL

Para finalizar el estudio de la influencia de las diferentes variables de operación, se han realizado experimentos con una concentración inicial de fenol de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con el fin de comprobar si el proceso sería viable al aumentar la concentración del contaminante. Las condiciones de operación utilizadas en estos experimentos fueron: $T=50^\circ$, presión atmosférica, $[\text{Fenol}]_0=200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cantidad estequiométrica), $\text{pH}_0=3$, W/Q entre 50 y 3700 $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\omega=650 \text{ r.p.m.}$ Los resultados obtenidos se han comparado con los de los experimentos realizados con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, tanto utilizando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 como utilizando el doble de la cantidad estequiométrica, es decir, 500 y 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

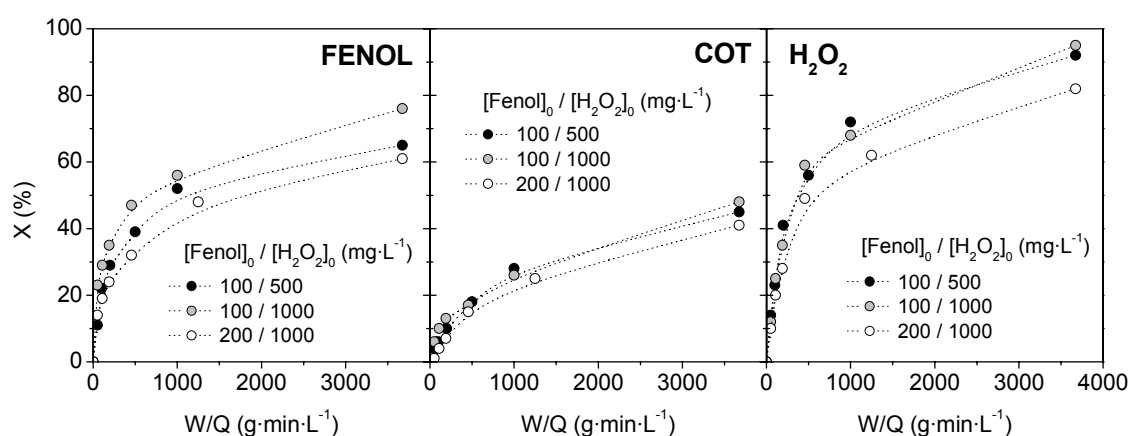


Figura 6.18. Influencia de la concentración inicial de fenol en las conversiones de fenol, COT y H_2O_2

En la Figura 6.18 se muestran las conversiones de fenol, COT y H_2O_2 obtenidas en este estudio. Claramente se observa cómo las conversiones de fenol, COT y peróxido de hidrógeno han disminuido al aumentar la concentración inicial de fenol para un mismo valor de W/Q , siendo menos significativas las diferencias observadas respecto al COT. Esto podría estar indicando la presencia de un término de adsorción en la cinética de desaparición de fenol. Por otro lado, la menor velocidad de descomposición del H_2O_2 observada también podría estar afectando a la menor velocidad de oxidación del fenol y de los diferentes intermedios. Esta menor conversión del H_2O_2 , para un mismo valor de W/Q , cuando se utiliza el doble de concentración de fenol podría deberse a la pérdida de centros activos del carbón para la descomposición del H_2O_2 como consecuencia de la adsorción de una mayor cantidad de fenol e

intermedios aromáticos.

Para evaluar el aprovechamiento del H_2O_2 a lo largo de la reacción de oxidación, en la Figura 6.19 se ha representado la conversión de fenol y de COT frente a la conversión de H_2O_2 , para un mismo valor de W/Q , en los experimentos en los que se utilizó la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno.

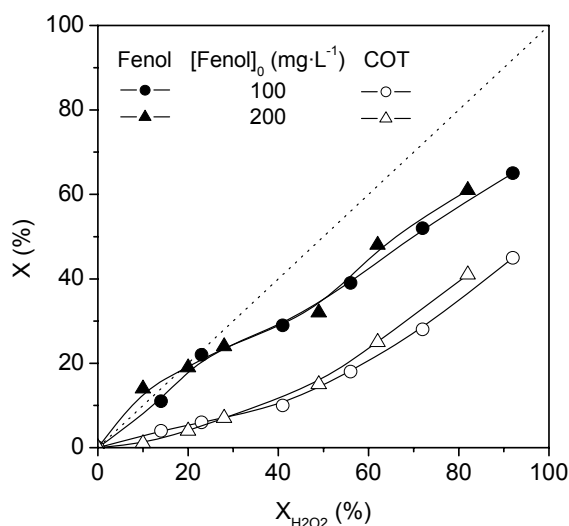


Figura 6.19. Conversiones de fenol y COT frente a la conversión de H_2O_2 en experimentos realizados con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , para analizar la influencia de la concentración de fenol

Se observa claramente que un aumento de la concentración inicial de fenol no supone ninguna variación en el aprovechamiento del peróxido de hidrógeno para la oxidación y mineralización del contaminante, obteniéndose una evolución muy similar tanto para el fenol como para el COT en ambos experimentos. Esto parece indicar que la saturación del catalizador por parte del fenol adsorbido al aumentar la concentración inicial ha afectado por igual a centros del hierro y del carbón activo, no favoreciendo la generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo respecto a la descomposición global de H_2O_2 , sino simplemente disminuyendo la velocidad de ambas reacciones por igual.

En cuanto a los compuestos intermedios detectados, una mayor concentración inicial de fenol produce una mayor concentración de intermedios aromáticos y de ácidos oxidables, aunque la cantidad de ácidos refractarios ha sido muy similar, como puede apreciarse en

Figuras 6.20 y 6.21.

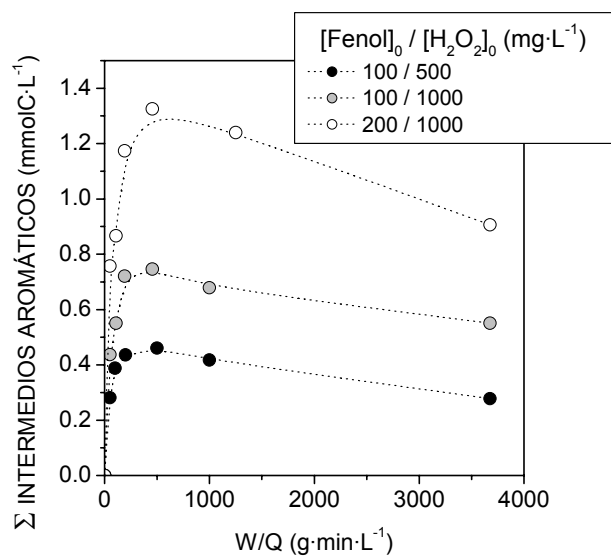


Figura 6.20. Influencia de la concentración inicial de fenol en las concentraciones de intermedios aromáticos detectados en el transcurso de los experimentos

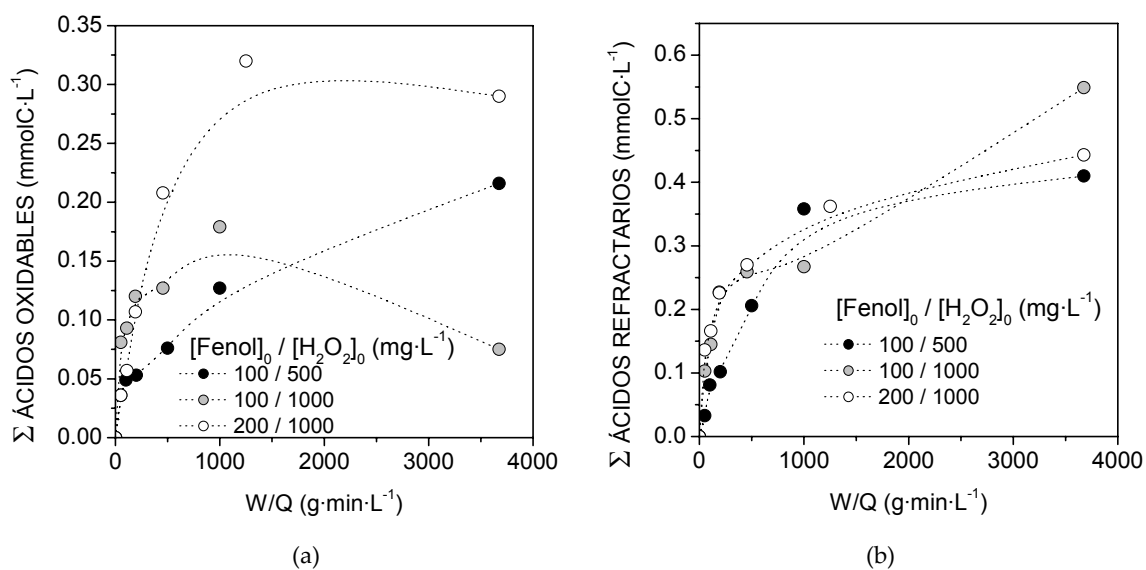


Figura 6.21. Influencia de la concentración inicial de fenol en las concentraciones de ácidos oxidables (a) y ácidos refractarios (b) detectados en el transcurso de los experimentos

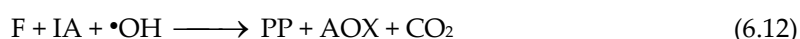
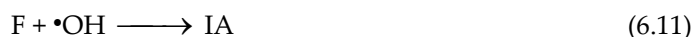
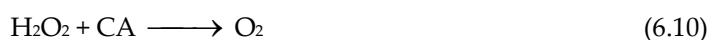
6.3. ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE FENOL

A partir de los análisis de los resultados obtenidos en los Capítulos 4 y 5, y del estudio de la influencia de las distintas variables, además de resultados previos encontrados en la bibliografía científica [1,13,21,22] puede decirse que la reacción de oxidación de fenol transcurre siguiendo una serie de etapas que se pueden resumir del siguiente modo:

- Descomposición del H_2O_2 sobre la superficie del catalizador Fe/CA para dar lugar a radicales $\bullet\text{OH}$ en centros de hierro reducidos principalmente, y para producir agua y oxígeno molecular fundamentalmente en centros del propio carbón activo.
- Ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ al fenol adsorbido y/o al fenol disuelto en el medio para dar lugar a los primeros productos de hidroxilación del mismo. El principal intermedio de reacción observado fue la p-benzoquinona, debido a que su equilibrio con la hidroquinona se encuentra desplazado hacia la primera especie en presencia del carbón activo. Las concentraciones observadas de hidroquinona, catecol y resorcinol fueron menores de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en todas las condiciones estudiadas.
- Todos los compuestos cíclicos, incluido el fenol, podrían dar lugar a la formación de especies poliméricas que podrían quedar adsorbidas en la superficie del catalizador o ser oxidadas por los radicales $\bullet\text{OH}$. En los experimentos realizados no parece ser importante la contribución de estas especies al valor del COT medido, ya que el COT detectado a partir de los valores de los intermedios aromáticos y ácidos de cadena corta fue muy similar al COT medido.
- Los compuestos intermedios cíclicos son susceptibles de ser oxidados por los radicales $\bullet\text{OH}$ para dar lugar a ácidos lineales de cadena corta y CO_2 . Los ácidos orgánicos detectados en concentraciones significativas en el transcurso de los experimentos fueron maléico, oxálico, acético y fórmico.
- La velocidad de estos ácidos de cadena corta con los radicales $\bullet\text{OH}$ es menor que la que presentan los compuestos cíclicos [21], observándose, además, que sobre todo los ácidos acético y oxálico son refractarios al tratamiento en condiciones suaves de

operación, aunque no se descarta que a 90° C pueda llegar a producirse su oxidación si hubiese suficiente cantidad de H₂O₂ en el medio de reacción.

Todas estas consideraciones permiten plantear el siguiente esquema de reacción simplificado:



donde $\equiv\text{Fe}^{2+}$ son los centros activos de hierro reducido del catalizador, CA son los centros del carbón activo, F es el fenol, IA son los intermedios aromáticos, PP son los posibles productos de polimerización, AOX son los ácidos orgánicos oxidables y AR son los ácidos orgánicos refractarios. Con respecto a éstos, la reacción (6.14) podría llegar a producirse a la temperatura más elevada analizada en este trabajo si hubiese suficiente concentración de peróxido de hidrógeno en el medio.

6.4. DETERMINACIÓN DEL MODELO CINÉTICO

Una vez analizada la estabilidad del catalizador durante los ensayos en modo de operación continuo, considerando que la reacción se lleva a cabo en régimen de control químico y habiendo evaluado la influencia de las distintas condiciones de operación, el objetivo de este apartado es discriminar modelos cinéticos, de diversa complejidad, que permitan predecir la evolución del proceso de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno con el catalizador Fe/CA seleccionado. Se determinarán las velocidades de desaparición del H₂O₂, de eliminación de fenol y de su mineralización. Para ello se plantearán distintos esquemas de reacción sencillos, basados en los resultados anteriores y en la bibliografía existente, para poder llegar a discriminar entre las distintas ecuaciones cinéticas propuestas. En estas ecuaciones se tendrá en cuenta la influencia de las distintas variables de operación consideradas en los

apartados anteriores. Los experimentos seleccionados para realizar los ajustes a los distintos modelos se muestran en la Tabla 6.8. Los ajustes han sido realizados de forma simultánea con el programa informático Scientist versión 2.0.

Como parámetros estadísticos se valorarán el coeficiente de correlación, r^2 , determinado por el programa informático, y la suma de los residuos al cuadrado, $\sum R^2$, definida como el sumatorio de las diferencias entre la concentración experimental y la estimada, elevadas al cuadrado, como se expresa en la ecuación (6.15):

$$\sum R^2 = \sum (C_{i\text{exp}} - C_{i\text{calc}})^2 \quad (6.15)$$

Tabla 6.8. Condiciones de los ensayos realizados para el estudio cinético de oxidación de fenol con H_2O_2

W (g)	[Fenol] ₀ (mg·L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg·L ⁻¹)	T (°C)	W/Q (g·min·L ⁻¹)
0,5	100	500	50	50, 100, 200, 500, 1000, 3676
0,5	100	250	50	50, 111, 190, 500, 1000, 3676
0,5	100	1000	50	50, 109, 190, 455, 1000, 3676
0,5	200	1000	50	50, 109, 190, 455, 1250, 3676
0,5	100	500	75	50, 106, 190, 500, 1000, 3676
0,5	100	500	90	50, 109, 190, 455, 1000, 3676
0,5	100	1000	90	50, 109, 190, 455, 1000, 3676

6.4.1. ESQUEMAS DE REACCIÓN

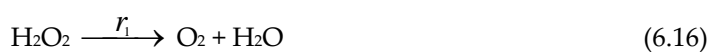
A continuación se plantean los esquemas de reacción para el peróxido de hidrógeno, el fenol y el COT, utilizados para el presente estudio cinético.

6.4.1.1. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La descomposición de peróxido de hidrógeno sobre un catalizador Fe/CA tiene lugar sobre determinados centros activos de hierro para producir la formación de radicales hidroxilo, y sobre la superficie del carbón activo para dar lugar a agua y oxígeno molecular fundamentalmente. En el Capítulo 5, en experimentos realizados en discontinuo, se observó cómo en presencia de fenol la velocidad de descomposición por parte del carbón activo disminuyó de forma muy considerable debido a la adsorción de este compuesto en la superficie

del catalizador, lo que puede bloquear determinados centros activos para la descomposición del agua oxigenada.

A partir de estas consideraciones se ha propuesto el siguiente esquema de reacción simplificado para la reacción global de descomposición del H₂O₂, en la que se consideran dos reacciones en paralelo, una para producir radicales hidroxilo y la otra para dar lugar a oxígeno molecular. En este esquema simplificado se considera que los radicales formados no reaccionan con más H₂O₂ en la fase fluida, de acuerdo con los resultados obtenidos acerca de la no contribución homogénea a la reacción de descomposición de H₂O₂. La velocidad del proceso global de desaparición de agua oxigenada será igual a la suma de las velocidades de ambas reacciones individuales.



$$(-r_{\text{H}_2\text{O}_2}) = r_1 + r_2 \quad (6.18)$$

6.4.1.2. FENOL

La desaparición de fenol del medio de reacción se produce por ataque de los radicales •OH a dicha molécula, para dar lugar a los distintos intermedios de reacción. Teniendo en cuenta que la concentración de radicales en el medio no se puede determinar, ésta estará relacionada con la concentración de peróxido de hidrógeno, permitiendo así plantear el siguiente esquema sencillo para la eliminación de fenol:



$$(-r_{\text{Fenol}}) = r_3 \quad (6.20)$$

6.4.1.3. CARBONO ORGÁNICO TOTAL

La reacción de oxidación de fenol transcurre en una serie de etapas dando lugar a especies intermedias antes de producirse su mineralización total a CO₂ y agua. Así, el ataque al fenol de los radicales hidroxilo formados durante la descomposición del H₂O₂ da lugar los primeros productos de hidroxilación del fenol: catecol, hidroquinona y p-benzoquinona, que

posteriormente se oxidan para dar lugar a ácidos orgánicos lineales. Estos ácidos pueden seguir oxidándose hasta alcanzar la mineralización, o bien permanecer en el medio de reacción, como los ácidos oxálico y acético, que han resultado ser refractarios al tratamiento estudiado en condiciones suaves de temperatura y presión atmosférica. Por tanto, para describir adecuadamente la mineralización del fenol habrá que tener en cuenta la transformación del COT en CO₂ y la formación de compuestos refractarios. Para modelar la evolución del COT, varios autores han utilizado la asociación en grupos hipotéticos de especies químicas (lumping) que posean un comportamiento similar [18,22,27].

De esta forma, se podría plantear un esquema de reacción similar al propuesto por A. Santos *et al.* [27] para la mineralización de fenol mediante oxidación húmeda, considerando la eliminación de COT en función de una fracción oxidable (A) y una fracción que permanece refractaria al tratamiento (B), según el siguiente esquema de reacción:

$$\text{COT} = \text{A} + \text{B} \quad (6.21)$$

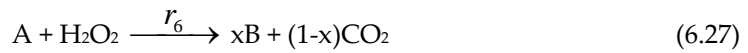


$$(-r_A) = r_4 + r_5 \quad (6.24)$$

$$(-r_{\text{COT}}) = r_5 \quad (6.25)$$

Por otro lado, este esquema podría simplificarse considerando una única reacción del COT oxidable (A) para dar lugar a CO₂ y COT refractario (B), siendo x el coeficiente estequiométrico que define la fracción molar del carbono oxidable que da lugar a especies refractarias, y $(1-x)$ la fracción que se transforma en CO₂, siempre y cuando el orden de la reacción de las especies A que se transforma a CO₂ y su energía de activación sean similares a los de la reacción que forma las especies refractarias [27].

$$\text{COT} = \text{A} + \text{B} \quad (6.26)$$



$$(-r_A) = r_6 \quad (6.28)$$

$$(-r_{\text{COT}}) = (1-x) \cdot r_6 \quad (6.29)$$

6.4.2. ECUACIONES CINÉTICAS

Para determinar el modelo cinético que permita describir el proceso global de oxidación de fenol con H₂O₂ y el catalizador Fe/CA seleccionado, se ha realizado un estudio sistemático planteando distintas ecuaciones cinéticas de diversa complejidad. En primer lugar, se ha realizado el ajuste con ecuaciones de tipo potencial, con el fin de obtener una idea general acerca de la influencia de las diferentes especies a las velocidades de reacción para, posteriormente, realizar el ajuste con ecuaciones con base mecanística que permitan describir las etapas elementales que pueden tener lugar durante la reacción global.

- **Modelo 1, empírico potencial:** la velocidad de reacción de una especie química general, i , es función de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción, C_i , C_j , etc.

$$(-r_i) = k_i \cdot C_i^a \cdot C_j^b \dots \quad (6.30)$$

- **Modelo 2, hiperbólico tipo L-H de un centro activo:** la velocidad de reacción de la especie i se describe en función de un modelo hiperbólico tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), cuyo término cinético considera las especies involucradas en la reacción y en el denominador existe un término que considera el proceso de adsorción de la especie i y del resto de los compuestos adsorbibles sobre los mismos centros activos.

$$(-r_i) = \frac{k_i \cdot C_i \cdot C_j \dots}{1 + K_i \cdot C_i + K_j \cdot C_j + \dots} \quad (6.31)$$

- **Modelo 3, hiperbólico tipo L-H de dos centros activos:** la velocidad de reacción de la especie i se describe en función de un modelo hiperbólico tipo L-H, cuyo término cinético considera las especies involucradas en la reacción, y en el denominador existe un término que considera el proceso de adsorción de la especie i así como del resto de los compuestos susceptibles de ser adsorbidos sobre centros activos diferentes. Este podría ser el caso del fenol adsorbido sobre la superficie del carbón activo y la formación de radicales hidroxilo por parte del H₂O₂ adsorbida sobre

centros de hierro del catalizador.

$$(-r_i) = \frac{k_i \cdot C_i \cdot C_j \dots}{(1 + K_i \cdot C_i) \cdot (1 + K_j \cdot C_j) \dots} \quad (6.32)$$

- **Modelo 4, hiperbólico tipo Eley-Rideal:** la velocidad de reacción de la especie i se describe en función de un modelo hiperbólico, cuyo término cinético considera las especies involucradas en la reacción y en el denominador existe un término que considera el proceso de adsorción de una de las especies, que reaccionaría con otras especies en la fase fluida.

$$(-r_i) = \frac{k_i \cdot C_i \cdot C_j \dots}{(1 + K_i \cdot C_i)} \quad (6.33)$$

En estas ecuaciones cinéticas planteadas, la dependencia de las constantes de velocidad (k_i) y de adsorción (K_i) con la temperatura se ha tenido en cuenta de acuerdo con ecuaciones de tipo Arrhenius y Van't Hoff., respectivamente, según las expresiones:

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \quad (6.34)$$

$$K_i = K_{i0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{R \cdot T}\right) \quad (6.35)$$

Por otro lado, el balance de materia de cualquier reactivo en un reactor tipo tanque agitado, a presión y temperatura constantes, puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$\frac{Ci_0 - Ci}{W/Q} = (-r_i) \quad (6.36)$$

De este modo, el ajuste de los datos experimentales se ha realizado sustituyendo la expresión de la velocidad correspondiente en el balance de materia. El ajuste de todos los datos

se ha llevado a cabo simultáneamente mediante mínimos cuadrados, utilizando el programa informático Scientist versión 2.0.

6.4.3. DISCRIMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la aplicación de los distintos modelos a los esquemas de reacción planteados, para todos los experimentos realizados con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración inicial de fenol. Los resultados que se presentan no incluyen la influencia de la concentración inicial de fenol ya que con ninguno de los modelos propuestos se han obtenido resultados satisfactorios. El efecto de esta variable se ha analizado por separado en un apartado posterior.

Para todas las ecuaciones cinéticas propuestas se ha simplificado la nomenclatura de los reactantes denominándose H=peróxido de hidrógeno, F=fenol y A=COT oxidable, utilizando esta nomenclatura como subíndices en las velocidades de reacción y concentraciones.

6.4.3.1. MODELO 1: EMPÍRICO POTENCIAL

La aplicación de las ecuaciones cinéticas potenciales a los esquemas de reacción para la descomposición de H_2O_2 , eliminación de fenol y mineralización de fenol ha dado lugar a las ecuaciones y resultados que se muestran en la Tabla 6.9. Los ajustes de todas las ecuaciones se han realizado simultáneamente para cada temperatura estudiada. Cabe destacar que en el caso del esquema de reacción propuesto para el H_2O_2 solamente es posible determinar una constante aparente k_d , ya que, *a priori*, no se puede discriminar entre la producción de radicales hidroxilo y la formación de oxígeno en los experimentos realizados.

En primer lugar, el ajuste para el H_2O_2 ha dado lugar a coeficientes de correlación próximos a la unidad así como a valores del parámetro ΣR^2 pequeños en comparación con la magnitud de las concentraciones utilizadas. Las constantes cinéticas k_d obtenidas a todos los valores de temperatura muestran sentido físico, siendo positivas, e incrementándose su valor al aumentar la temperatura de operación. Por otro lado, el orden de reacción obtenido para el H_2O_2 ha sido en todos los casos muy próximo a la unidad, lo que indica que la velocidad de reacción de este reactante sigue una cinética potencial de primer orden respecto de su

concentración. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos en régimen discontinuo mostrados en los capítulos anteriores y con la bibliografía encontrada sobre la descomposición del H_2O_2 con carbón activo [23,28,29], catalizadores metálicos soportados en carbón activo [30] y con distintos óxidos, de hierro fundamentalmente [19,31,32,33,34].

Tabla 6.9. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H^a$ $k_1 + k_2 = k_d$			
T (°C)	50	75	90
$k_d (\text{L}^a \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-a})$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$
a	0,99	1,01	1,00
r ²	0,998	0,998	0,997
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	6,21	0,63	1,06
$(-r_F) = k_3 \cdot C_F^b \cdot C_H^c$			
T (°C)	50	75	90
$k_3 (\text{L}^{(b+c)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(b+c)})$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$
b	1,09	0,98	1,03
c	0,67	0,68	0,70
r ²	0,996	0,999	0,989
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	1,39	0,06	1,01
$(-r_A) = k_4 \cdot C_A^d \cdot C_H^e + k_5 \cdot C_A^f \cdot C_H^g$ $(-r_{\text{COT}}) = k_5 \cdot C_A^f \cdot C_H^g$			
T (°C)	50	75	90
$k_4 (\text{L}^{(d+e)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(d+e)})$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$8,26 \cdot 10^{-4}$
$k_5 (\text{L}^{(f+g)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(f+g)})$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
d	1,00	1,01	1,08
e	0,55	0,54	0,57
f	1,00	1,01	1,08
g	0,55	0,54	0,57
r ²	0,998	0,995	0,997
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	0,62	0,34	0,57

De igual forma, en el caso del fenol, el ajuste de los datos experimentales ha dado lugar a coeficientes de correlación próximos a la unidad y a valores del parámetro ΣR^2 relativamente

pequeños. Además, las constantes cinéticas obtenidas presentan sentido físico a todas las temperaturas estudiadas. Los órdenes de reacción han resultado muy próximos a la unidad para el fenol y menor de 1 para el H₂O₂. Matemáticamente esto podría indicar que en la expresión de la velocidad de eliminación de fenol podría existir un término en el denominador que incluyese la concentración de peróxido de hidrógeno.

Finalmente, el ajuste de la velocidad de mineralización de COT ha dado lugar también a valores del coeficiente de correlación próximos a la unidad y a valores del parámetro ΣR^2 relativamente pequeños a todas las temperaturas estudiadas. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas poseen sentido físico. En todos los casos se ha obtenido que $k_5 > k_4$ lo que indica que se produce con mayor velocidad la mineralización de fenol que la formación de especies refractarias al tratamiento, a igualdad de los órdenes de reacción tanto para el H₂O₂ como para el COT oxidable, A. Análogamente al fenol, estos órdenes de reacción son prácticamente la unidad en el caso de A, mientras que son menores de 1 para el H₂O₂.

Teniendo en cuenta que todos los valores de las constantes cinéticas calculadas han presentado sentido físico y una tendencia creciente al aumentar la temperatura, se ha realizado el ajuste simultáneo de todos los datos experimentales incluyendo la influencia de esta variable. Los resultados obtenidos para el H₂O₂, fenol y COT se presentan en la Tabla 6.10. En este ajuste se han fijado los órdenes de reacción próximos a la unidad con el valor 1.

Tabla 6.10. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1 y la temperatura como variable

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H^a$ $k_1 + k_2 = k_d$	
k_{d0} (L³·g⁻¹·min⁻¹mmol^{1-a})	5,73·10 ⁶
E_{Ad}/R (K)	6917
a	1
r²	0,997
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	7,67

Tabla 6.10. (Continuación) Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1 y la temperatura como variable

$(-r_F) = k_3 \cdot C_F^b \cdot C_H^c$	
$k_{30} \text{ (L}^{(b+c)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(b+c)})$	8642
$E_{A3}/R \text{ (K)}$	5440
b	1
c	0,68
r²	0,997
$\Sigma R^2 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	2,50
$(-r_A) = k_4 \cdot C_A^d \cdot C_H^e + k_5 \cdot C_A^f \cdot C_H^g$	
$(-r_{COT}) = k_5 \cdot C_A^f \cdot C_H^g$	
$k_{40} \text{ (L}^{(d+e)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(d+e)})$	$3,96 \cdot 10^5$
$E_{A4}/R \text{ (K)}$	7275
$k_{50} \text{ (L}^{(f+g)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(f+g)})$	$2,76 \cdot 10^3$
$E_{A5}/R \text{ (K)}$	5325
d	1
e	0,55
f	1
g	0,55
r²	0,997
$\Sigma R^2 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	1,60

En todos los casos se han obtenido buenos coeficientes de correlación y valores pequeños del parámetro ΣR^2 teniendo en cuenta las concentraciones de trabajo.

Por tanto, la velocidad de descomposición del H_2O_2 durante el proceso CWPO de fenol puede describirse según la ecuación (6.37) como:

$$(-r_H) = 5,73 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6917}{T}\right) \cdot C_H \quad (6.18)$$

cuya energía de activación aparente es de $57,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor inferior al de la reacción de descomposición sin catalizar, $76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y bastante mayor que los valores típicos encontrados

cuando existe control difusional que se sitúan entre 10-13 kJ·mol⁻¹ [31]. Las energías de activación para esta reacción obtenidas por otros autores con distintos óxidos metálicos se sitúan entre 30-40 kJ·mol⁻¹ [31,33].

La velocidad de eliminación de fenol queda descrita por la ecuación (6.38):

$$(-r_F) = 8,64 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-5440}{T}\right) \cdot C_F \cdot C_H^{0,68} \quad (6.38)$$

La energía de activación aparente es de 45,2 kJ·mol⁻¹, valor similar al obtenido por Guo y Al-Dahhan de 53,6 kJ·mol⁻¹ para la oxidación de fenol con una arcilla pilareada con hierro y operando entre 30°-90° C [18].

Por último, la eliminación de COT y su transformación en compuestos orgánicos refractarios quedan descritas por las ecuaciones (6.39) y (6.40):

$$(-r_{COT}) = 2,76 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-5325}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H^{0,55} \quad (6.39)$$

$$(-r_A) = 3,96 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-7275}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H^{0,55} + 2,76 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-5325}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H^{0,55} \quad (6.40)$$

Las energías de activación para las reacciones de formación de compuestos refractarios y de CO₂ son 60,4 kJ·mol⁻¹ y 44,3 kJ·mol⁻¹, respectivamente.

En las Figuras 6.22, 6.24 y 6.26 se han representado los valores de concentración de H₂O₂, fenol y COT experimentales, respectivamente, y los datos obtenidos con el ajuste realizado para cada una de las temperaturas estudiadas. Por otro lado las Figuras 6.23, 6.25 y 6.27 muestran las concentraciones calculadas con el modelo cinético frente a las concentraciones experimentales de H₂O₂, fenol y COT, respectivamente.

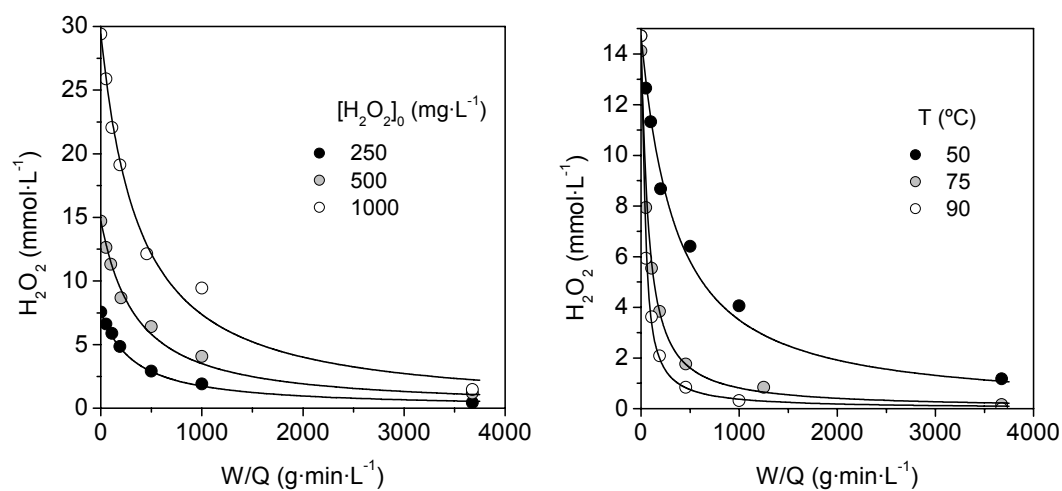


Figura 6.22. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de H_2O_2 utilizando el Modelo 1 con la temperatura como variable

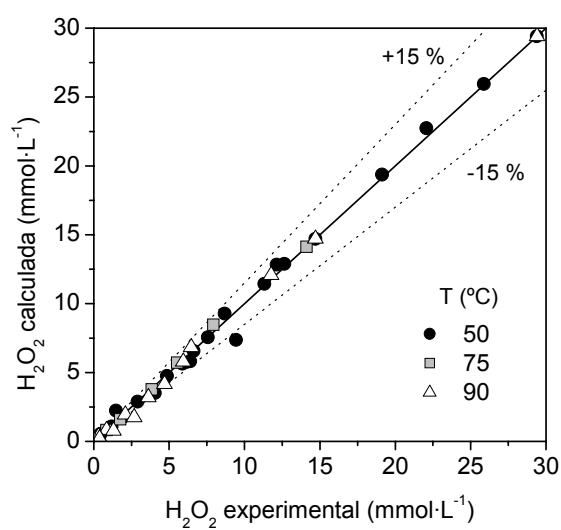


Figura 6.23. Concentración de H_2O_2 estimada utilizando el Modelo 1 vs. concentración experimental

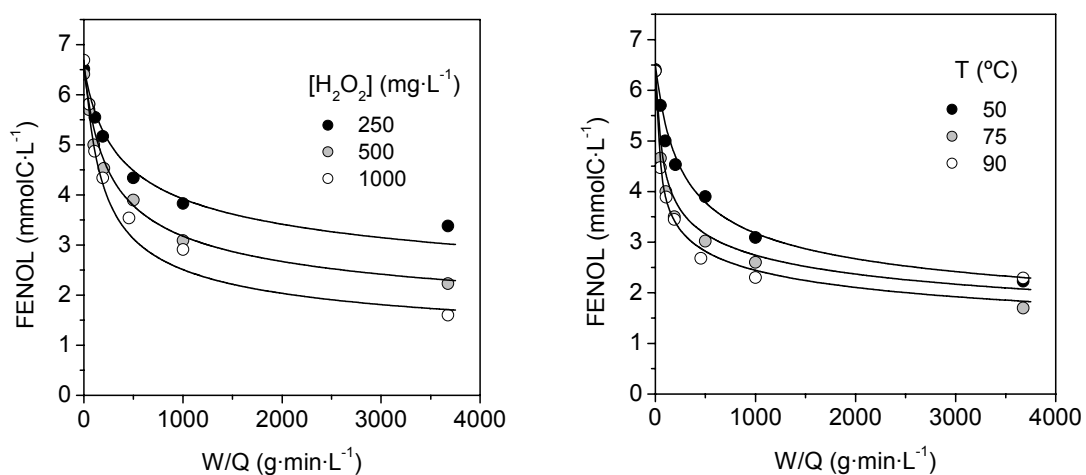


Figura 6.24. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de fenol utilizando el Modelo 1 con la temperatura como variable

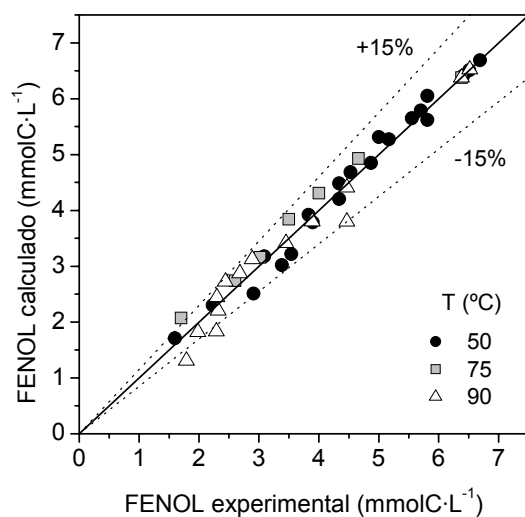


Figura 6.25. Concentración de fenol estimada con el Modelo 1 vs. concentración experimental

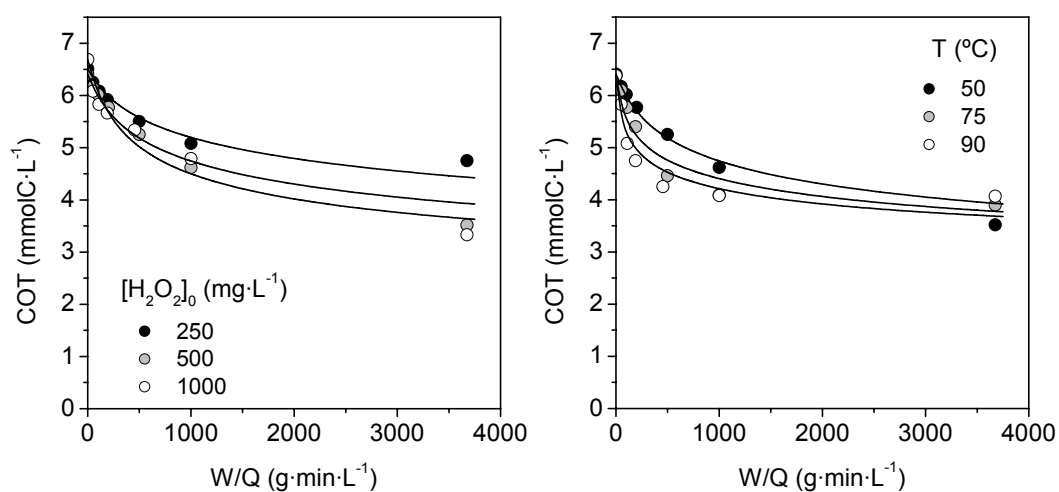


Figura 6.26. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de COT utilizando el modelo Modelo 1 con la temperatura como variable

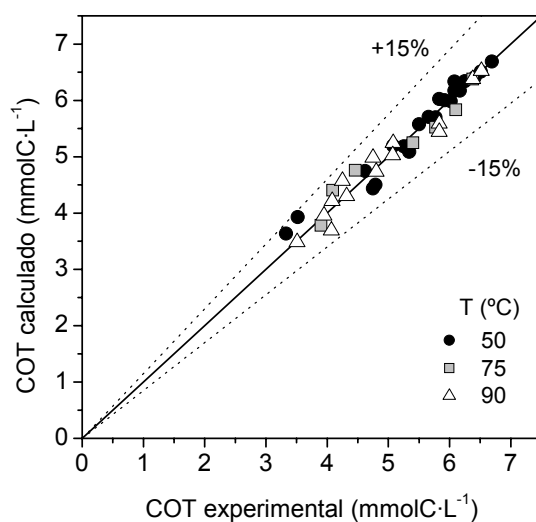


Figura 6.27. Concentración de COT estimada con el Modelo 1 vs. concentración experimental

De esta forma, las ecuaciones planteadas para la velocidad de eliminación de las especies analizadas se ajustan considerablemente bien a los resultados experimentales, observándose que prácticamente ningún dato presenta más de un 15% de desviación respecto al valor experimental correspondiente. Para el fenol y el COT, la desviación más importante de los modelos propuestos se produce a la mayor temperatura.

Teniendo en cuenta que los órdenes de reacción determinados para las reacciones de mineralización del COT y formación de compuestos refractarios son iguales, y que sus energías de activación aparente no han sido demasiado distintas, se ha planteado el esquema de reacción simplificado (6.26-6.29) para seguir la evolución del COT. Los resultados obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1 y el esquema de COT simplificado

$(-r_A) = k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$ $(-r_{COT}) = (1-x) \cdot k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$			
T (°C)	50	75	90
k_6 (L ^(h+l) ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ mmol ^{1-(h+l)})	2,49·10 ⁻⁴	9,71·10 ⁻⁴	1,17·10 ⁻³
x	0,223	0,261	0,245
h	1,13	1,02	1,07
l	0,53	0,56	0,58
r ²	0,998	0,997	0,997
ΣR ² (mmol·L ⁻¹) ²	0,64	0,25	0,83

Con este esquema simplificado se ha obtenido un buen resultado en el ajuste con coeficientes de correlación muy próximos a la unidad y valores del parámetro ΣR² similares a los obtenidos con el esquema anterior. Los valores de las constantes cinéticas calculadas presentan sentido físico y una tendencia creciente al aumentar la temperatura. Los órdenes de reacción determinados para el COT oxidable y el H₂O₂ han sido similares entre sí a todas las temperaturas, así como también han resultado similares al esquema de reacción anterior. Por último, el parámetro x, que representa la fracción de COT que se transforma en compuestos refractarios, presenta un valor razonablemente parecido a las tres temperaturas de operación, por lo que puede suponerse que los ácidos oxálico y acético siguen siendo refractarios a 90° C en las condiciones de operación estudiadas.

Al introducir la temperatura como variable del proceso se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 6.12 para el COT con el esquema de reacción simplificado.

Tabla 6.12. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1 y el esquema de COT simplificado con la temperatura como variable

$$(-r_A) = k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$$

$$(-r_{COT}) = (1-x) \cdot k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$$

$k_{60} \text{ (L}^{(h+l)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{1-(h+l)})$	448
$E_{A6}/R \text{ (K)}$	4656
x	0,240
h	1
l	0,58
r^2	0,997
$\Sigma R^2 \text{ (mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	1,93

En el ajuste de los datos experimentales de nuevo se ha fijado el orden de reacción l en 1 para el H_2O_2 de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 6.11. Con este esquema simplificado se ha obtenido un ajuste que presenta un coeficiente de correlación similar al esquema más complejo, y un valor del parámetro ΣR^2 ligeramente superior. El resto de los parámetros para el H_2O_2 y el fenol han sido obtenidos simultáneamente pero sus valores son los mismos que los presentados en las Tablas 6.9 y 6.10.

Por tanto, teniendo en cuenta los últimos resultados obtenidos, las velocidades de eliminación y transformación de COT quedarán definidas según las siguientes ecuaciones:

$$(-r_{COT}) = (1-0,24) \cdot 4,48 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-4656}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H^{0,58} \quad (6.41)$$

$$(-r_A) = 4,48 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-4656}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H^{0,58} \quad (6.42)$$

siendo $x=0,24$, el coeficiente estequiométrico que representa la fracción de COT que se transforma en compuestos refractarios. La energía aparente de activación del proceso es de 38,7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En las Figuras 6.28 y 6.29 se han representado los resultados experimentales de la concentración de COT y los calculados mediante el modelo potencial con el esquema simplificado, donde puede observarse que en ningún caso las concentraciones predichas se desvían más del 15% de los datos experimentales.

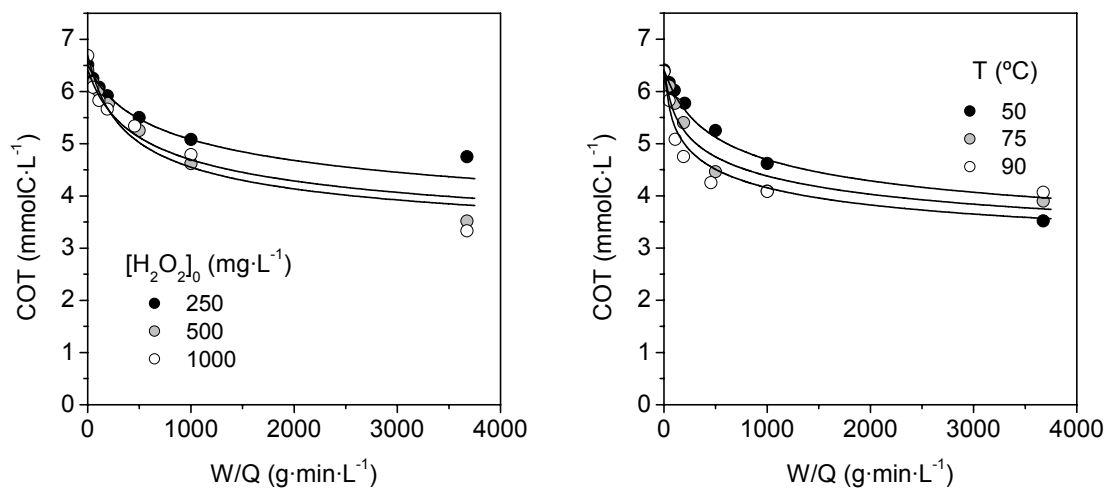


Figura 6.28. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de COT utilizando el Modelo 1 y el esquema simplificado con la temperatura como variable

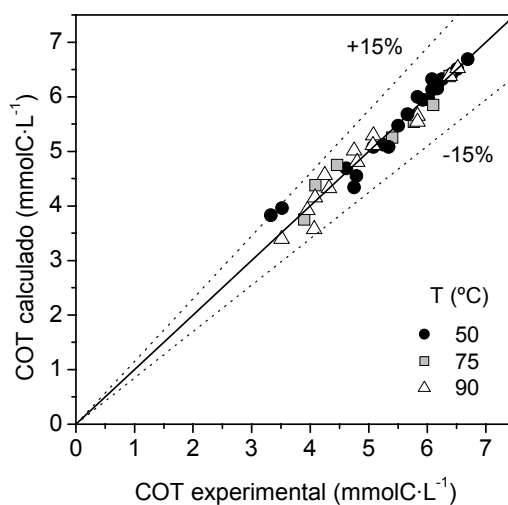


Figura 6.29. Concentración de COT estimada con el Modelo 1 y el esquema simplificado vs. concentración experimental

Por tanto, dado que el esquema simplificado para el COT ha dado lugar a buenos resultados en el ajuste, obteniéndose parámetros con sentido físico, a partir de ahora se utilizará este esquema con los otros modelos cinéticos propuestos.

6.4.3.2. MODELO 2: L-H DE UN CENTRO ACTIVO

La aplicación de un modelo tipo L-H de un centro activo en la oxidación catalítica de fenol con H_2O_2 implica que el fenol y el peróxido de hidrógeno se adsorben sobre la superficie del catalizador en el mismo tipo de centro activo, siendo la etapa controlante la reacción superficial entre las especies adsorbidas para dar lugar a los productos de reacción y la liberación de los centros activos.

Este modelo también fue aplicado para describir la velocidad de descomposición del H_2O_2 durante el proceso pero, independientemente de los valores iniciales de los parámetros de ajuste, siempre ha tendido hacia una cinética potencial de primer orden, de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente. Por tanto, en este apartado y en los siguientes, la velocidad de descomposición del H_2O_2 se ha descrito como una función potencial de primer orden, aplicando los modelos hiperbólicos solamente para el fenol y el COT.

La aplicación del modelo a la desaparición del fenol y del COT, con el esquema simplificado, ha dado lugar a las ecuaciones cinéticas que se muestran en la Tabla 6.13, junto con los valores de las constantes cinéticas y los parámetros estadísticos calculados. El ajuste se ha realizado simultáneamente para todas las especies a cada temperatura, y los resultados obtenidos para el H_2O_2 son similares a los obtenidos anteriormente. El parámetro K_H que aparece en la velocidad de eliminación de fenol y COT, representa el término de adsorción del H_2O_2 y como debe presentar un valor similar para la desaparición de ambos compuestos, ha sido restringido a tomar el mismo valor en ambas ecuaciones.

En cuanto al fenol, los valores de los parámetros estadísticos obtenidos confirman la bondad del ajuste. En cuanto a las constantes calculadas, cabe destacar que como el valor de la constante que representa el término de adsorción de fenol es prácticamente cero, la cinética no está afectada por la adsorción de este compuesto sobre la superficie del catalizador. Los valores de la constante cinética k_3 presentan sentido físico y aumentan al incrementarse la temperatura, del mismo modo que ocurre con los valores de la constante K_H .

Resultados similares se han obtenido para el COT donde la constante de adsorción de los compuestos orgánicos oxidables, K_A , es prácticamente cero.

Tabla 6.13. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 2 para el fenol y COT

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H$ $k_1 + k_2 = k_d$			
T (°C)	50	75	90
k_d (L·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	2,85·10 ⁻³	1,68·10 ⁻²	2,91·10 ⁻²
r^2	0,998	0,998	0,997
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	6,21	0,63	1,06
$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{1 + K_F \cdot C_F + K_H \cdot C_H}$			
T (°C)	50	75	90
k_3 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	4,53·10 ⁻⁴	2,26·10 ⁻³	3,73·10 ⁻³
K_F (L·mmolC ⁻¹)	6,31·10 ⁻¹⁷	2,14·10 ⁻²¹	6,31·10 ⁻¹⁷
K_H (L·mmol ⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
r^2	0,998	0,994	0,996
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	1,71	0,27	0,65
$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_A \cdot C_A + K_H \cdot C_H}$ $(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_A \cdot C_A + K_H \cdot C_H}$			
T (°C)	50	75	90
k_6 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	2,16·10 ⁻⁴	9,39·10 ⁻⁴	1,68·10 ⁻³
K_A (L·mmolC ⁻¹)	6,13·10 ⁻¹⁷	2,31·10 ⁻²⁰	6,31·10 ⁻¹⁷
K_H (L·mmol ⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
x	0,203	0,221	0,235
r^2	0,997	0,997	0,998
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	0,86	0,41	0,47

El hecho de que las constantes de adsorción de fenol y compuestos orgánicos oxidables tomen valores próximos a cero transforma el modelo propuesto en un modelo tipo Eley-Rideal, que se tendrá en cuenta en este estudio cinético como Modelo 4. Por tanto, no se han incluido los resultados obtenidos con la temperatura como variable con este Modelo 2.

6.4.3.3. MODELO 3: L-H DE DOS CENTROS ACTIVOS

Este modelo cinético es similar al anterior, con la diferencia de que considera dos tipos de centros activos, uno para la adsorción del fenol y los compuestos aromáticos, y otro para la adsorción del H₂O₂. Las ecuaciones obtenidas al aplicar este modelo al fenol y COT así como los resultados obtenidos de los ajustes se muestran en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 3 para el fenol y COT

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H$ $k_1 + k_2 = k_d$			
T (°C)	50	75	90
k_d (L·g⁻¹·min⁻¹)	2,85·10 ⁻³	1,68·10 ⁻²	2,91·10 ⁻²
r²	0,998	0,998	0,997
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	6,21	0,63	1,06
$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{(1 + K_F \cdot C_F) \cdot (1 + K_H \cdot C_H)}$			
T (°C)	50	75	90
k₃ ((L²·g⁻¹·min⁻¹·mmol⁻¹))	4,53·10 ⁻⁴	2,26·10 ⁻³	3,73·10 ⁻³
K_F (L·mmolC⁻¹)	6,31·10 ⁻¹⁷	2,14·10 ⁻²¹	6,31·10 ⁻¹⁷
K_H (L·mmol⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
r²	0,998	0,994	0,996
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	1,71	0,27	0,65
$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_A \cdot C_A) \cdot (1 + K_H \cdot C_H)}$ $(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_A \cdot C_A) \cdot (1 + K_H \cdot C_H)}$			
T (°C)	50	75	90
k₆ (L²·g⁻¹·min⁻¹·mmol⁻¹)	2,16·10 ⁻⁴	9,39·10 ⁻⁴	1,68·10 ⁻³
K_A (L·mmolC⁻¹)	6,13·10 ⁻¹⁷	2,31·10 ⁻²⁰	6,31·10 ⁻¹⁷
K_H (L·mmol⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
x	0,203	0,221	0,235
r²	0,997	0,997	0,998
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	0,86	0,41	0,47

Este modelo cinético ha dado lugar a los mismos resultados que el anterior, donde K_A y K_F toman valores próximos a cero. Por tanto, cabe plantear el siguiente modelo, basado en un mecanismo tipo Eley-Rideal, donde solamente se tenga en cuenta la adsorción del peróxido de hidrógeno.

6.4.3.4. MODELO 4: ELEY-RIDEAL

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la cinética de oxidación de fenol con H_2O_2 no parece estar influida por la adsorción de fenol e intermedios aromáticos. De esta forma, se ha planteado un modelo basado en un mecanismo tipo Eley-Rideal, donde se considera que el peróxido de hidrógeno se adsorbe sobre determinados centros del catalizador, para dar lugar a radicales $\bullet\text{OH}$ que atacan al fenol y los intermedios oxidables en disolución. Esta suposición está de acuerdo con un trabajo de Georgi y Kopinke [29] donde proponen que los radicales hidroxilo oxidan la fracción de materia orgánica que se encuentra disuelta dentro del poro y no la fracción adsorbida en la superficie del catalizador.

Las ecuaciones cinéticas obtenidas, así como todas las constantes cinéticas y parámetros estadísticos calculados se muestran en la Tabla 6.15. De nuevo, la velocidad de descomposición de H_2O_2 se ha modelado según una cinética potencial de primer orden. Como cabe esperar, todos los resultados son similares a los obtenidos con los Modelos 2 y 3.

En primer lugar, los valores del coeficiente de correlación para el fenol son próximos a la unidad a todas las temperaturas de trabajo. Los valores del parámetro ΣR^2 son ligeramente superiores a los calculados con el Modelo 1 excepto a la temperatura de 90°C , donde este parámetro se ha reducido (Tabla 6.9). En cuanto a las constantes calculadas, presentan sentido físico y una tendencia creciente al aumentar la temperatura.

Para el COT se han obtenido resultados similares en cuanto a los parámetros estadísticos, con coeficientes de correlación próximos a la unidad y valores pequeños de la suma de los residuos. Este último parámetro ha mejorado también respecto al Modelo 1 a la temperatura más alta, donde se producían las mayores desviaciones. Las constantes cinéticas calculadas presentan sentido físico y valores crecientes al aumentar la temperatura. Por último, el valor de x ha resultado muy similar a las tres temperaturas de operación y próximo al que se obtuvo con el modelo potencial empírico.

Tabla 6.15. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 4 para el fenol y COT

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H$			
$k_1 + k_2 = k_d$			
T (°C)	50	75	90
k_d (L·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	2,85·10 ⁻³	1,68·10 ⁻²	2,91·10 ⁻²
r^2	0,998	0,998	0,997
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	6,21	0,63	1,06
$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$			
T (°C)	50	75	90
k_3 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	4,53·10 ⁻⁴	2,26·10 ⁻³	3,73·10 ⁻³
K_H (L·mmol ⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
r^2	0,998	0,994	0,996
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	1,71	0,27	0,65
$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$			
$(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$			
T (°C)	50	75	90
k_6 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	2,16·10 ⁻⁴	9,39·10 ⁻⁴	1,68·10 ⁻³
K_H (L·mmol ⁻¹)	1,36·10 ⁻¹	2,41·10 ⁻¹	2,88·10 ⁻¹
x	0,203	0,221	0,235
r^2	0,997	0,997	0,998
ΣR^2 (mmol·L ⁻¹) ²	0,86	0,41	0,47

Al incluir la temperatura como variable se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 6.16. Al comparar los resultados obtenidos con el Modelo 1 (Tablas 6.10 y 6.12) se observa que los coeficientes de correlación son muy próximos a la unidad, y que el valor del parámetro ΣR^2 ha aumentado ligeramente en el caso del fenol y ha disminuido para el COT con el esquema simplificado. Por tanto, este modelo con base mecanística permite describir correctamente el proceso global de oxidación de fenol con H₂O₂ y un catalizador Fe/CA.

Tabla 6.16. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 4 para el fenol y COT

$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H$	
$k_1 + k_2 = k_d$	
$k_{d0} (\text{L}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1 \cdot a})$	$5,73 \cdot 10^6$
$E_{Ad}/R (\text{K})$	6917
r^2	0,997
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	7,67
$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
$k_{30} (\text{L}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$1,07 \cdot 10^5$
$E_{A3}/R (\text{K})$	6218
$K_{H0} (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	119
$\Delta H_H/R (\text{K})$	2178
r^2	0,995
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	3,39
$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
$(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
$k_{60} (\text{L}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$1,45 \cdot 10^4$
$E_{A6}/R (\text{K})$	5804
$K_{H0} (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	119
$\Delta H_H/R (\text{K})$	2178
x	0,213
r^2	0,996
$\Sigma R^2 (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^2$	1,83

De esta forma el proceso global quedaría descrito por las ecuaciones de velocidad del H₂O₂, fenol y COT. La velocidad de descomposición de H₂O₂ ya ha sido descrita anteriormente y presentaría la forma:

$$(-r_H) = 5,73 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6917}{T}\right) \cdot C_H \quad (6.37)$$

cuya energía de activación aparente es de 57,5 kJ·mol⁻¹.

Por otro lado, la velocidad de eliminación de fenol viene dada por la ecuación (6.43):

$$(-r_F) = \frac{1,07 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6218}{T}\right) \cdot C_F \cdot C_H}{1 + 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \cdot C_H} \quad (6.43)$$

donde la energía de activación aparente del término cinético es 51,7 kJ·mol⁻¹ y el calor de adsorción aparente del peróxido de hidrógeno supone un valor de 18,1 kJ·mol⁻¹. El hecho de que el calor de adsorción asociado al H₂O₂ sea positivo indica que no se trata de un proceso de adsorción propiamente dicho, sino que debe incluir la reacción química de formación de los radicales hidroxilo sobre el centro activo considerado.

La evolución del COT, su mineralización y transformación a compuestos orgánicos refractarios está descrita por las ecuaciones (6.44) y (6.45):

$$(-r_{COT}) = (1 - 0,213) \cdot \frac{1,45 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5804}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H}{1 + 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \cdot C_H} \quad (6.44)$$

$$(-r_A) = \frac{1,45 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5804}{T}\right) \cdot C_A \cdot C_H}{1 + 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \cdot C_H} \quad (6.45)$$

donde la energía de activación de la constante cinética aparente es 48,2 kJ·mol⁻¹, y la fracción de COT que se transforma en compuestos orgánicos refractarios es 0,213.

En las Figuras 6.30-6.33 se han representado los datos experimentales correspondientes a las concentraciones de fenol y COT y los datos obtenidos mediante el ajuste con el Modelo 4. Las figuras del H₂O₂ serían la 6.22 y 6.23 mostradas anteriormente.

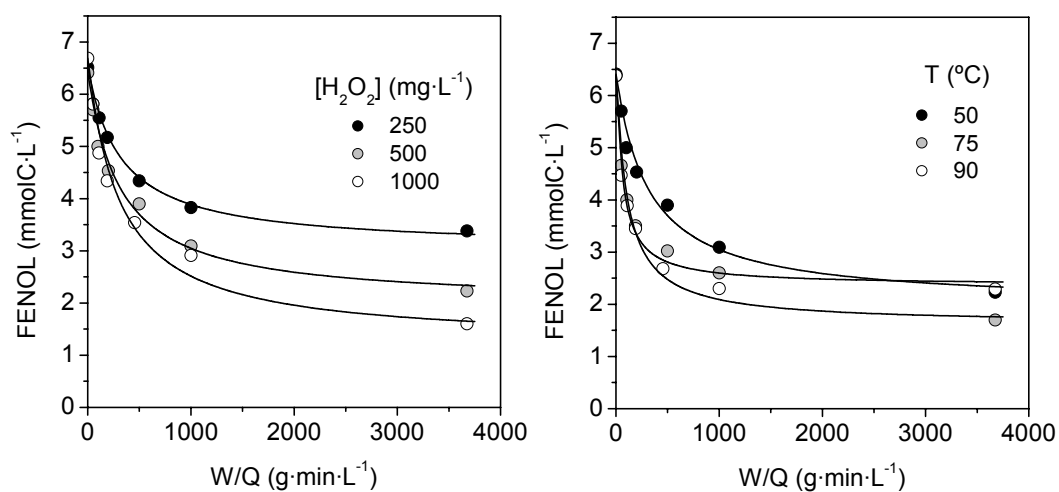


Figura 6.30. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de fenol utilizando el Modelo 4 con la temperatura como variable

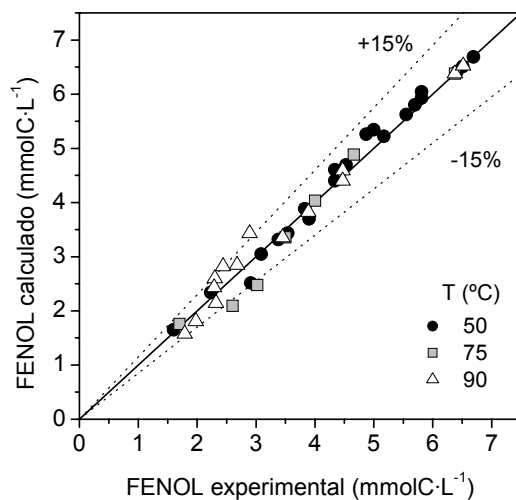


Figura 6.31. Concentración de fenol estimada con el Modelo 4 vs. concentración experimental

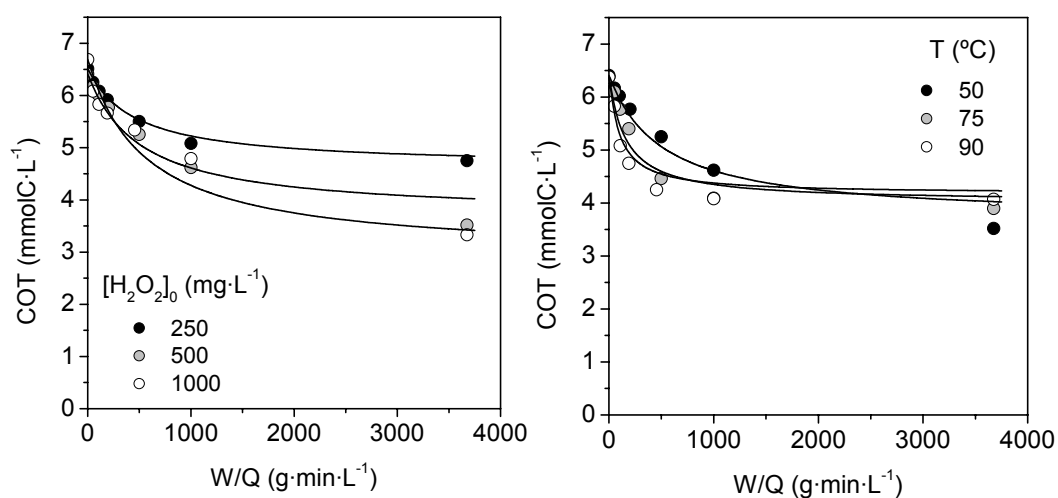


Figura 6.32. Resultados experimentales (símbolos) y ajustes (líneas) para la concentración de COT utilizando el Modelo 4 con la temperatura como variable

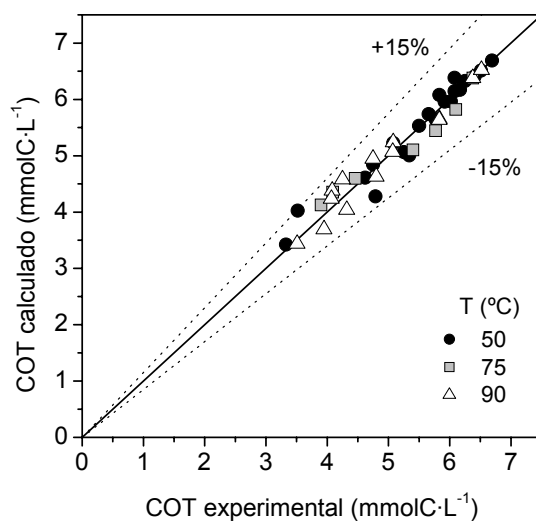


Figura 6.33. Concentración de COT estimada con el Modelo 4 vs. concentración experimental

En las figuras puede observarse que el modelo ajusta correctamente los datos experimentales y que prácticamente ningún punto se desvía más del 15% del valor experimental. Estos resultados están de acuerdo con los órdenes de reacción menores que 1 obtenidos para el H_2O_2 con el modelo potencial.

De esta forma, el Modelo 4, basado en un mecanismo tipo Eley-Rideal, permite describir adecuadamente la evolución del proceso global de oxidación de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol con H_2O_2 . Sin embargo, ninguno de los modelos propuestos ha dado lugar a resultados satisfactorios cuando se consideraron los resultados obtenidos con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol simultáneamente. Por tanto, a continuación se evaluará aisladamente el efecto de esta variable en los modelos propuestos.

6.4.3.5. MODELOS CINÉTICOS PARA MAYOR CONCENTRACIÓN DE FENOL

Analizando independientemente la serie de experimentos realizados con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración inicial de fenol a 50° C (Tabla 6.7), se llegó a un buen ajuste de los datos experimentales con ambos modelos 1 y 4, produciéndose en todos los casos una disminución de las constantes calculadas. Los resultados obtenidos se han resumido en la Tablas 6.17.

Puede observarse que los dos modelos propuestos, tanto para el H_2O_2 como para el fenol y el COT, se ajustan correctamente. Al aumentar la concentración de entrada de fenol al reactor se ha producido un descenso en las constantes cinéticas y de adsorción de H_2O_2 calculada, lo que parece indicar que el fenol adsorbido está disminuyendo la cantidad de centros activos disponibles para las reacciones que se producen.

Sin embargo, para poder evaluar este efecto en mayor profundidad sería necesario realizar experimentos con otras concentraciones iniciales de fenol para poder extraer conclusiones relevantes acerca del comportamiento del sistema al aumentar esta variable.

Tabla 6.17. Ecuaciones y parámetros cinéticos calculados con el Modelo 1 (izquierda) y con el Modelo 4 (derecha) para 200 mg·L⁻¹

MODELO 1		MODELO 4	
$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H^a$		$(-r_H) = (k_1 + k_2) \cdot C_H$	
$k_1 + k_2 = k_d$		$k_1 + k_2 = k_d$	
k_d (L ^a ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ mmol ^{1-a})	1,89·10 ⁻³	k_d (L ^a ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ mmol ^{1-a})	1,89·10 ⁻³
a	1,01	r²	0,995
r²	0,995	ΣR² (mmol·L⁻¹)²	2,52
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	2,52	$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
$(-r_F) = k_3 \cdot C_F^b \cdot C_H^c$		k_3 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	
k_3 (L ^(b+c) ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ^{1-(b+c)})	1,93·10 ⁻⁴	K_H (L·mmol ⁻¹)	4,35·10 ⁻²
b	1,00	r²	0,997
c	0,68	ΣR² (mmol·L⁻¹)²	1,35
r²	0,997	$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	0,90	$(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{(1 + K_H \cdot C_H)}$	
$(-r_A) = k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$		k_6 (L ^(h+l) ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ^{1-(h+l)})	
$(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot k_6 \cdot C_A^h \cdot C_H^l$		x	0,230
k_6 (L ^(h+l) ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ^{1-(h+l)})	1,77·10 ⁻⁴	h	1,03
x	0,230	l	0,46
h	1,03	r²	0,999
l	0,46	ΣR² (mmol·L⁻¹)²	0,31
r²	0,999	k_6 (L ² ·g ⁻¹ ·min ⁻¹ ·mmol ⁻¹)	7,99·10 ⁻⁵
ΣR² (mmol·L⁻¹)²	0,31	K_H (L·mmol ⁻¹)	4,35·10 ⁻²
		x	0,226
		r²	0,999
		ΣR² (mmol·L⁻¹)²	0,63

Por tanto, el comportamiento del sistema cuando se alimenta con 100 mg·L⁻¹ de fenol puede describirse de forma sencilla mediante los modelos potenciales para el H₂O₂, el fenol y el COT, que serían útiles para el escalado del sistema.

Sin embargo, el modelo hiperbólico con base mecanística tipo Eley-Rideal, tanto para el fenol como para el COT, ha dado lugar a muy buenos resultados y sería más interesante desde un punto de vista científico, para tratar de explicar las etapas individuales que tienen lugar en la reacción global de oxidación catalítica de fenol con H₂O₂.

Por otro lado, no se ha obtenido un modelo generalizado que haga comprensible el

efecto del aumento de la concentración inicial de fenol, siendo necesario un estudio más detallado en cuanto a esta variable.

6.4.4. MECANISMO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

A partir de todos los resultados obtenidos es posible plantear un mecanismo de reacción simplificado para la reacción de oxidación de fenol con H_2O_2 que conste de las siguientes etapas:

- Adsorción y reacción del H_2O_2 sobre centros activos del soporte de carbón para dar lugar a agua y oxígeno.
- Adsorción y reacción del H_2O_2 sobre centros activos de hierro oxidado para dar lugar a radicales $\bullet\text{OOH}$ con la consiguiente reducción del centro activo.
- Adsorción y reacción del H_2O_2 sobre centros activos de hierro reducido para dar lugar a radicales $\bullet\text{OH}$ con la consiguiente oxidación del centro activo.
- Adsorción de fenol sobre centros del carbón activo.
- Ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ al fenol disuelto con la consiguiente formación de los intermedios aromáticos.
- Adsorción de intermedios aromáticos en centros del carbón activo.
- Ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ a los intermedios de reacción disueltos para dar lugar a ácidos orgánicos y $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- Ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ a los ácidos orgánicos oxidables disueltos para dar lugar a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Estas etapas, con ciertas simplificaciones, podrían dar lugar a la ecuación potencial de

orden uno para la evolución del peróxido de hidrógeno y, por otro lado, al modelo tipo Eley-Rideal que describe el comportamiento del sistema en cuanto a la eliminación del fenol y su mineralización, ya que teóricamente, con este mecanismo se considera que el peróxido de hidrógeno se adsorbe sobre determinados centros del catalizador, para dar lugar a radicales $\bullet\text{OH}$ que atacan al fenol y los intermedios oxidables en disolución.

En la Figura 6.34 se muestra un esquema del posible mecanismo de reacción:

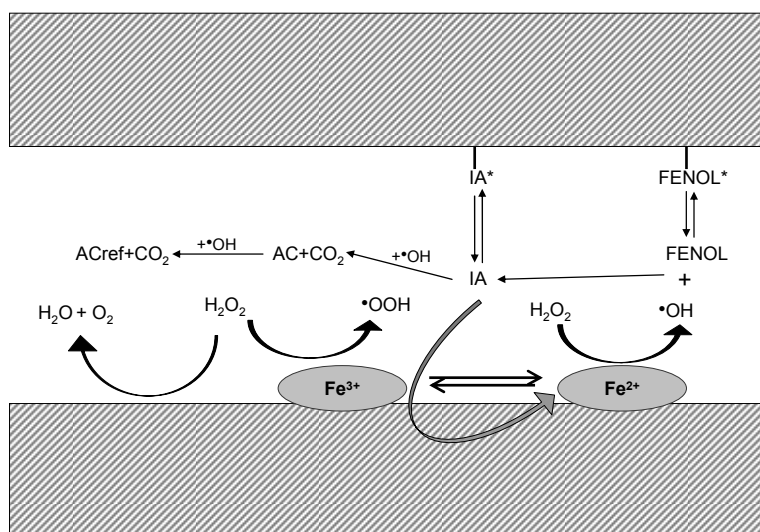


Figura 6.34. Esquema de reacción del proceso de oxidación de fenol con H_2O_2 y un catalizador Fe/CA

El sistema para tratar corrientes con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol quedaría definido, por tanto, por las siguientes ecuaciones cinéticas:

- *Descomposición del peróxido de hidrógeno*

$$(-r_H) = k_d \cdot C_H \quad (6.46)$$

quedando la constante definida como:

$$k_d = k_{d0} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_d}{R \cdot T}\right) = 5,73 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6917}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (6.47)$$

$$Ea_d = 57,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

▪ *Desaparición del fenol*

$$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H} \quad (6.48)$$

estando las constantes definidas según las ecuaciones:

$$k_3 = k_{30} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R \cdot T}\right) = 1,07 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6218}{T}\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (6.49)$$

$$Ea_3 = 51,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \quad (6.50)$$

$$\Delta H_H = 18,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

▪ *Mineralización del fenol en términos de COT*

$$(-r_{COT}) = (1 - x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H} \quad (6.51)$$

$$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H} \quad (6.52)$$

siendo los valores óptimos de todos los parámetros:

$$x = 0,213$$

$$k_6 = k_{60} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_6}{R \cdot T}\right) = 1,45 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5804}{T}\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (6.53)$$

$$Ea_6 = 48,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \quad (6.50)$$

$$\Delta H_H = 18,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. Zazo, *Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).
- [2] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Appl. Catal. B. Environ.* 65 (2006) 261.
- [3] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 269.
- [4] N. Al-Hayek, M. Doré, *Water Res.* 24 (1990) 973.
- [5] K. Fajferwerger, T. Castan, J. N. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol.* 21 (2000) 337.
- [6] S. Perathoner, G. Centi, *Top. Catal.* 33 (2005) 207.
- [7] F. J. Beltrán, F. J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, *Water Res.* 39 (2005) 3553.
- [8] BOCAM 269, 12 de noviembre de 1993. Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento.
- [9] H. S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ª Ed. Prentice Hall, Naucalpan de Juárez, México (2001).
- [10] R. Leyva-Ramos, C. J. Geankoplis, *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994) 262.
- [11] M. Sánchez-Polo, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 43 (2005) 962.
- [12] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4 Ed. Mc. Graw-Hill, Singapur (1988).
- [13] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1.
- [14] N. Al-Hayek, J. P. Eymery, M. Doré, *Water Res.* 19 (1985) 657.
- [15] K. Fajferwerger, J. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 103.
- [16] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 245.
- [17] F. Martínez, J. A. Melero, J. A. Botas, M. I. Pariente, R. Molina, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4396.
- [18] J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2450.
- [19] C. M. Miller, R. L. Valentine. *Water Res.* 33 (1999) 2805.
- [20] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513.
- [21] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9225.
- [22] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodríguez, *Water Res.* 43 (2009) 4063.

- [23] H. Huang, M. Lu, J. Chen, C. Lee, *Chemosphere* 51 (2003) 935.
- [24] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M. G. Verduna, *Catal. Tod.* 55 (2000) 61.
- [25] Y. F. Han, F. Chen, K. Armes, Z. Zhong, E. Widjaja, L. Chen, *Appl. Catal. B. Environ.* 76 (2007) 227.
- [26] P. Massa, A. Dafinov, F. Medina-Cabello, R. Fenoglio, *Catal. Comm.* 9 (2008) 1533.
- [27] A. Santos, P. Yustos, S. Gomis, G. Ruiz, F. García-Ochoa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3869.
- [28] L. B. Khalil, B. S. Girgis, T. A. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1132.
- [29] A. Georgi, F. D. Kopinke, *Appl. Catal. B. Environ.* 58 (2005) 9.
- [30] V. R. Choudhary, A. G. Gaikwad, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80 (2003) 27.
- [31] S. S. Lin, M. D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417.
- [32] H. H. Huang, M. C. Lu, J. N. Chen, *Water Res.* 35 (2001) 2291.
- [33] A. Hiroki, J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3364.
- [34] C. P. Huang, Y. H. Huang, *Appl. Catal. A Gen.* 346 (2008) 140.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Una vez desarrollado todo el trabajo de investigación que ha dado lugar a la presente Tesis Doctoral, a continuación se presentan las conclusiones más relevantes extraídas como resultado del estudio de la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno, utilizando catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo.

CONCLUSIONES

La investigación realizada ha dado lugar a las siguientes conclusiones:

1. Los tres carbones activos estudiados en la presente Tesis Doctoral presentan propiedades muy diferentes, que afectan a su actividad catalítica en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno y en la oxidación de fenol. En primer lugar, los tres soportes son activos ante la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno. Dicha actividad está íntimamente relacionada con su estructura, de forma que cuando el carbón tiene una estructura más desordenada y presenta capas de grafeno más pequeñas, también posee un mayor número de centros ricos en electrones capaces de descomponer el H_2O_2 . Las entradas a los microporos suelen ser zonas ricas en este tipo de centros y fue el carbón activo únicamente microporoso, que a su vez fue también el más desordenado, el que mostró la mayor actividad en esta reacción. Por otro lado, para un mismo grado de orden estructural, la capacidad de descomposición del H_2O_2 de un carbón disminuye en presencia de grupos oxigenados superficiales de tipo ácido.
2. El efecto del grado de orden estructural y del contenido en grupos oxigenados superficiales de un carbón activo, en la velocidad de descomposición del agua oxigenada, se ha modelado empíricamente para las tres series de carbones activos estudiados, en función del carbono más reactivo observado por TPO y de los grupos de tipo ácido obtenidos a partir de la desorción por TPD:

$$k_d = k_{est} - \frac{\Delta CO_2}{a \cdot \Delta CO_2 + b}$$

$$k_{est} = \theta_1 \cdot x_1 + \theta_2 \cdot x_2$$

donde k_d es la constante de descomposición del agua oxigenada, según una cinética de primer orden para un carbón activo dado, k_{est} es la constante de descomposición de agua oxigenada del mismo carbón activo eliminando sus grupos oxigenados superficiales y, por tanto, únicamente debida a la superficie del carbón, ΔCO_2 es la cantidad de grupos oxigenados de tipo ácido que desorben

como CO₂ por TPD, con respecto al carbón activo sin grupos oxigenados, x_1 y x_2 son las fracciones de carbono más amorfo y ordenado, respectivamente, obtenidas por TPO. Los parámetros a y b dependen del tipo de carbón activo mientras que $\theta_1 = 0,259 \text{ min}^{-1}$ y $\theta_2 = 0,019 \text{ min}^{-1}$, para los tres tipos de CA analizados en este trabajo.

3. A pesar de la actividad que presentan los carbones activos estudiados en la reacción de descomposición de agua oxigenada, solo uno de ellos presentó actividad significativa en la reacción de oxidación de fenol (CN), debido fundamentalmente a su contenido en elementos metálicos y/o determinados grupos oxigenados de tipo básico presentes en su superficie. Estudios de la reacción de descomposición de agua oxigenada realizados con metanol, conocido captador de radicales hidroxilo, demostraron una baja selectividad hacia la formación de estos radicales con los tres carbones activos, lo que supone una pérdida ineficaz del H₂O₂ en el proceso global ya que se forman agua y oxígeno molecular, especies inactivas en la oxidación de la materia orgánica en las condiciones de operación estudiadas.
4. Todos los catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/CA) eliminan totalmente el fenol del medio, transformándolo en compuestos intermedios aromáticos (hidroquinona, catecol y p-benzoquinona), que posteriormente se degradan a CO₂, H₂O y ácidos orgánicos de cadena corta, principalmente maléico, fórmico, oxálico y acético, estos dos últimos refractarios al proceso de oxidación CWPO estudiado. Sin embargo, la cantidad de carbono orgánico total eliminado durante los experimentos de oxidación de fenol en discontinuo no coincide con la cantidad total de fenol mineralizado, ya que quedan restos de materia orgánica adsorbida sobre la superficie del catalizador al final del proceso.
5. El carbón activo que presentó la mayor velocidad de descomposición del H₂O₂ (CC) no es adecuado como soporte catalítico en la preparación de catalizadores Fe/CA para la reacción de oxidación de fenol, puesto que provocó una rápida pérdida ineficaz del agua oxigenada a lo largo de la reacción, formando preferentemente agua y oxígeno.
6. Los grupos oxigenados superficiales del soporte de CA pueden actuar como centros

de unión para las especies de hierro durante las etapas de preparación de los catalizadores, cuando se emplea como precursor una disolución acuosa de nitrato de hierro. La cantidad, distribución de estos grupos oxigenados en la estructura porosa del soporte, y su mayor o menor accesibilidad, han dado lugar a sistemas catalíticos con diferente distribución y dispersión del hierro en la partícula de catalizador. De forma general, un mayor contenido en grupos oxigenados superficiales en el soporte favorece la dispersión del hierro cuando se utiliza nitrato como precursor. Sin embargo, cuando se emplea como precursor pentacarbonilo de hierro en medio orgánico, se obtienen siempre catalizadores con una alta dispersión y una distribución homogénea del hierro, independientemente del tipo de carbón activo utilizado. Además, presentaron una menor estabilidad en el proceso de oxidación de fenol que los correspondientes catalizadores preparados con nitrato, debido fundamentalmente a la menor interacción del soporte con el hierro en estado metálico del pentacarbonilo, durante las etapas de preparación. Por último, la preparación con nitrato de hierro introduce la ventaja adicional de generar una mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales en el catalizador, que inhiben en mayor medida la descomposición ineficaz del agua oxigenada por parte de los centros activos de la superficie del soporte de carbón.

7. En los catalizadores preparados con nitrato de hierro, al disminuir la cantidad de hierro del 4 al 2% parece aumentar la dispersión y se produce un mayor aprovechamiento del H_2O_2 . Por otro lado, un ligero aumento de la temperatura de calcinación de 200 a 250° C en estos catalizadores provoca un ligero aumento tanto en su actividad como en su estabilidad en el medio de reacción. Por último, el método de impregnaciones sucesivas con nitrato de hierro ha dado lugar a un aumento de la estabilidad del catalizador posiblemente debido a la generación de nuevos grupos oxigenados superficiales durante la primera etapa de impregnación y posterior calcinación en aire.
8. Estudios en presencia de metanol han demostrado que los catalizadores Fe/CA dan lugar a un mayor rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo que sus respectivos soportes, a pesar de que también tiene lugar la formación de agua y oxígeno. Se distinguen, por tanto, dos tipos de centros activos en los catalizadores para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno: centros activos

capaces de formar radicales hidroxilo que oxidan la materia orgánica del medio de reacción (hierro reducido principalmente), y centros que dan lugar a la formación de agua y oxígeno (centros del carbón principalmente), con la consiguiente pérdida ineficaz del reactante durante la reacción. El rendimiento hacia la producción de radicales hidroxilo durante el proceso CWPO con sistemas catalíticos Fe/CA, que emplean carbones activos como soportes, aumenta considerablemente cuando se utiliza fenol en lugar de metanol. Este aumento en la eficacia del proceso puede deberse a: 1) el fenol adsorbido taponar centros del carbón activo, lo que minimiza la descomposición parásita del H_2O_2 sobre su superficie y 2) la presencia del par hidroquinona/p-benzoquinona durante la oxidación de fenol puede favorecer la reducción de especies de Fe(III) a Fe(II) en la superficie del catalizador, siendo estas últimas, las principales responsables de la formación de los radicales hidroxilo.

9. El catalizador seleccionado por su elevada actividad y su estabilidad en la reacción de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno (Fe/CN-6), fue preparado por impregnación incipiente sucesiva de disolución acuosa de nitrato de hierro, con un contenido del 2% de metal y finalmente calcinado a 250° C, utilizando el soporte comercial Norit Row 0.8 Supra. En la oxidación de fenol en régimen de operación discontinuo, con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , a pH inicial de 3, presión atmosférica y 50° C, el catalizador seleccionado dio lugar a una eliminación de fenol del 100%, una reducción de carbono orgánico total alrededor del 85% y una mineralización en torno al 60%, valor muy próximo al rendimiento del agua oxigenada hacia la formación de radicales hidroxilo en el proceso de oxidación (55%).

10. El catalizador seleccionado (Fe/CN-6) fue activo y estable en régimen de operación continuo para la eliminación de 100 mg·L⁻¹ de fenol con la cantidad estequiométrica de agua oxigenada en condiciones suaves de presión (1 atm) y temperatura (50° C). Se necesita un período inicial de 40 horas en el que se produce la pérdida de alrededor del 40% de la fase activa de hierro, durante el cual se alcanza el equilibrio de adsorción. A partir de ese momento, el catalizador mantiene su actividad invariablemente al menos durante 140 horas más. Entre todas las condiciones de operación estudiadas para tratar una corriente con 100 mg·L⁻¹ de fenol: temperaturas de 50, 75 y 90° C, concentración inicial de H_2O_2 de 250, 500 y 1000

mg·L⁻¹, los mejores resultados se obtuvieron a 50° C y con el doble de la cantidad estequiométrica de agua oxigenada (1000 mg·L⁻¹), alcanzando una conversión del 75% del fenol y una reducción del COT del 50%. Un aumento de la temperatura dio lugar a una mayor velocidad de la descomposición del H₂O₂, que provocó un aumento más pequeño en las conversiones de fenol y COT. De esta forma, el aumento de la temperatura acelera las reacciones de descomposición del H₂O₂ que dan lugar a agua y oxígeno con la consiguiente pérdida ineficaz del oxidante. La oxidación de fenol en todas las condiciones estudiadas dio lugar a los mismos intermedios aromáticos: p-benzoquinona principalmente, y catecol e hidroquinona en menor concentración; y a los ácidos de cadena corta: maléico, oxálico, acético y fórmico.

11. El proceso global de la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno y el catalizador Fe/CN-6 viene determinado por un modelo cinético que describe la evolución del peróxido de hidrógeno y del fenol, atendiendo tanto a su eliminación como a su mineralización (en términos de COT). La eliminación y mineralización del fenol se han descrito de acuerdo a un modelo mecanístico tipo Eley-Rideal que considera la adsorción del peróxido de hidrógeno en centros activos del catalizador para dar lugar a la formación de los radicales hidroxilo, que reaccionan con la materia orgánica presente en disolución.
- 11.1. La velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno durante el proceso de oxidación catalítica de una corriente acuosa contaminada con 100 mg·L⁻¹ de fenol y el catalizador Fe/CN-6, puede describirse mediante un modelo potencial de primer orden, respecto de la concentración de agua oxigenada (C_H):

$$(-r_H) = k_d \cdot C_H$$

quedando la constante cinética definida como:

$$k_d = k_{d0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_d}}{R \cdot T}\right) = 5,73 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6917}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$E_{a_d} = 57,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 11.2. La velocidad de eliminación de fenol durante la reacción de oxidación catalítica de corrientes con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, puede describirse mediante un modelo hiperbólico tipo Eley-Rideal con respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno y en función de la concentración de fenol según la siguiente ecuación:

$$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

definiéndose las correspondientes constantes cinéticas como:

$$k_3 = k_{30} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_3}{R \cdot T}\right) = 1,07 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6218}{T}\right) \text{ L}^2\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

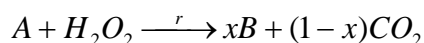
$$Ea_3 = 51,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$$

$$\Delta H_H = 18,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 11.3. El modelo cinético propuesto para la mineralización de una corriente contaminada con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ fenol permite predecir de forma cuantitativa la evolución de la materia orgánica oxidable (A=fenol, intermedios aromáticos, maléico y fórmico, principalmente) y refractaria (B=oxálico y acético), y por tanto la evolución del COT, en función de las variables de operación. El esquema de reacción es el siguiente:

$$COT = A + B$$



$$(-r_A) = r$$

$$(-r_{COT}) = (1-x)r$$

donde x es el coeficiente estequiométrico que define la fracción de materia orgánica oxidable transformada en COT refractario.

Las ecuaciones cinéticas obtenidas según un modelo hiperbólico tipo Eley-Rideal, respecto a la concentración de agua oxigenada (C_H), y en función de la concentración de COT oxidable (C_A) son:

$$(-r_{COT}) = (1-x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

$$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

siendo los valores óptimos de todos los parámetros:

$$x = 0,213$$

$$k_6 = k_{60} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_6}{R \cdot T}\right) = 1,45 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5804}{T}\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$Ea_6 = 48,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1,19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

$$\Delta H_H = 18,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

CONCLUSIONS

The results presented in this work support the following conclusions:

1. The three studied activated carbons (AC) have presented very different properties that affect their catalytic activity in the hydrogen peroxide decomposition reaction and consequently in phenol oxidation. The catalytic activity found in the hydrogen peroxide decomposition can be well related to each AC structure, where a more disordered structure with lower graphene layers, also have a higher number of electron-rich centres capable to decompose hydrogen peroxide. Taking into account that micropore entrance may be zones with more centres of this type, the activated carbon support with fundamentally textural properties governed by microporosity, and the highest disorganization in its structure, has given place to the highest catalytic activity in the hydrogen peroxide decomposition. On the other hand, in activated carbon materials with similar structural order degree, the hydrogen peroxide decomposition rate decreases in the presence of acidic surface oxygen groups.
2. The effect of the structural order and the amount of surface oxygen groups on the hydrogen peroxide decomposition rate have been modelled by means of empirical expressions for the three AC series, as a function of more reactive carbon by TPO, and acidic surface oxygen groups obtained by TPD as follows:

$$k_d = k_{est} - \frac{\Delta CO_2}{a \cdot \Delta CO_2 + b}$$
$$k_{est} = \theta_1 \cdot x_1 + \theta_2 \cdot x_2$$

where k_d is the hydrogen peroxide decomposition constant obtained through a first order kinetic for a given AC, k_{est} is the hydrogen peroxide decomposition constant of the same AC which has been treated to eliminate its surface oxygen groups and, thus, the reaction is only due to the AC surface, ΔCO_2 is the amount of acidic surface oxygen groups which desorbs as CO_2 by TPD respect to the AC without oxygen groups, x_1 and x_2 are amorphous and ordered carbon fractions obtained by

TPO, respectively. Parameters a and b depends of the AC whereas $\theta_1=0,259 \text{ min}^{-1}$ and $\theta_2=0,019 \text{ min}^{-1}$ with the three studied AC.

3. Although all the studied activated carbons presented an important activity in H_2O_2 decomposition, only one of them gave place to significant phenol oxidation (CN), fundamentally due to the presence of metal elements in its chemical composition, and the presence of some basic-type surface oxygen groups. Quenching runs with methanol, a strong competitor for reactions with hydroxyl radicals in solution phase, have demonstrated a lower selectivity to hydroxyl radical generation with the three studied activated carbon supports, giving place to water and oxygen, inactive species to organic matter oxidation in the studied operating conditions.
4. All the studied activated carbon-supported Fe catalysts have been able to oxidize phenol giving place to aromatic intermediate compounds (hydroquinone, catechol, p-benzquinone) which underwent further oxidation to yield short organic acids, such as maleic, oxalic, formic and acetic before total mineralization to CO_2 and H_2O was attained. Oxalic and acetic acids are refractory to this oxidation process. Nevertheless, final total organic carbon (TOC) conversion found during phenol oxidation runs in discontinuous regime is not coincided with the amount of phenol mineralization given that some organic compounds remain adsorbed onto the catalyst surface at the end of the process.
5. The activated carbon support that presented the highest hydrogen peroxide decomposition rate (CC) is not appropriate to be used as catalytic support in phenol oxidation given that quickly promotes H_2O_2 decomposition to inactive species.
6. Surface oxygen groups of activated carbon supports can act as anchoring centres for iron species during catalyst preparation when iron nitrate is used in aqueous solution as iron precursor salt. The amount and distribution of the surface oxygen groups in the AC porous structure, as well as its higher or lower accessibility, have given place to Fe/AC catalysts with different iron dispersion and distribution in the catalyst particle. Generally, a higher content in surface oxygen groups favours the iron dispersion when iron nitrate is used as precursor. Catalysts prepared from iron pentacarbonyl precursor presented a higher dispersion and an iron homogeneous

distribution with lower stability than nitrate-ones, probably due to the lower interaction between iron species and AC support during catalyst preparation steps. Finally, Fe/AC catalysts obtained from iron nitrate precursor introduces the advantage to generate a higher amount of oxygen surface groups in the final catalyst, which inhibit the ineffective hydrogen peroxide decomposition on the AC surface.

7. To decrease iron content from 4 wt. % to 2 wt. % in Fe/AC catalysts prepared from iron nitrate salt, higher iron dispersion promotes a higher efficiency in H_2O_2 decomposition. On the other hand, with a slightly increase in calcination temperature from 200° C to 250° C, the catalytic activity and the catalyst stability were somewhat improved. Finally, incipient wetness impregnation by successive steps with iron nitrate precursor has given place to higher stability of the Fe/AC catalyst probably due to the formation of surface oxygen groups along the first step of impregnation and calcination.
8. Quenching runs in the presence of methanol, have confirmed that Fe/AC catalysts have always given place to better yield towards hydroxyl radicals generation than the respective activated carbon supports, generating some inefficient H_2O_2 decomposition to water and oxygen as well. So, two active sites can be distinguished in hydrogen peroxide reaction: centres capable to generate reactive hydroxyl radicals to oxidize organic matter (mainly reduced iron species) and active sites that generate water and oxygen (mainly activated carbon sites). The efficiency of CWPO when activated carbon supports are used considerable increases in the presence of phenol due to its adsorption on the catalysts surface. Therefore, it can be said that this AOP is improved with phenol using a Fe/AC catalysts first because of the presence of adsorbed phenol blocks the AC active sites, and second, the formation of hydroquinone/p-benzoquinone during phenol oxidation can favour Fe(III) to Fe(II) reduction, being this last the main responsible of hydroxyl radical generation.
9. The selected catalyst as a consequence of a good activity and stability was prepared by incipient impregnation in successive steps from iron nitrate aqueous solution, with 2 wt. % of iron and calcined at 250° C in air atmosphere, on the commercial

AC support Norit Row 0.8 Supra. During phenol oxidation in batch runs, with stoichiometric amount of hydrogen peroxide, $\text{pH}_0=3$, atmospheric pressure and 50°C , the selected catalyst gave place to a total conversion of phenol with an 85% of TOC removal, and 60% of final mineralization, with a very similar yield of H_2O_2 to hydroxyl radicals (55 %).

10. The selected catalyst (Fe/CN-6) was active and stable in continuous stirred tank reactor to remove $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol with the stoichiometric amount of hydrogen peroxide. An initial period of 40 h was necessary to reach adsorption equilibrium, losing around 40 wt. % of iron active phase from the catalyst. Then Fe/AC catalyst maintained its catalytic activity at least during 140 h more. In all the studied operating conditions, temperatures of 50° , 75° and 90°C , initial H_2O_2 concentrations of 250, 500 and $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the maximum phenol conversion found was 75%, whereas a 50% of TOC removal was obtained at 50°C and with $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of initial H_2O_2 concentration. To increase the operating temperature H_2O_2 decomposition rate was accelerate but phenol oxidation process was improved in a less extent. Thus, an increase of temperature is favouring the inefficient H_2O_2 decomposition reaction towards inactive species. Phenol oxidation in all the studied operating conditions gave always place to the same aromatic intermediates: mainly p-benzoquinone, with some traces of catechol and hydroquinone, and short organic acids such as maleic, oxalic, acetic and formic.
11. The overall process of phenol oxidation with hydrogen peroxide and the Fe/CN-6 catalyst is determined by a kinetic model which describes the hydrogen peroxide and phenol evolution, this last in terms of elimination and mineralization (TOC). Phenol elimination and TOC mineralization have been described through a mechanistic Eley-Rideal model which considers hydrogen peroxide adsorption on catalyst active sites to give place hydroxyl radical formation; these last react with dissolved organic matter.
 - 11.1. Hydrogen peroxide decomposition rate during phenol oxidation process to treat $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of phenol can be well described by means of a potential model of first order respect to hydrogen peroxide concentration (C_{H}):

$$(-r_H) = k_d \cdot C_H$$

being the kinetic constant:

$$k_d = k_{d0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_d}}{R \cdot T}\right) = 5.73 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6917}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
$$E_{a_d} = 57.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.2. Phenol elimination rate during the oxidation process to treat 100 mg·L⁻¹ of phenol can be well described by means of a hyperbolic Eley-Rideal model respect to hydrogen peroxide concentration and as a function of phenol concentration through:

$$(-r_F) = \frac{k_3 \cdot C_F \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

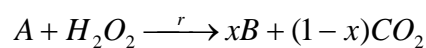
being the kinetic constants as follows:

$$k_3 = k_{30} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_3}}{R \cdot T}\right) = 1.07 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-6218}{T}\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
$$E_{a_3} = 51.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1.19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$
$$\Delta H_H = 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.3. A kinetic model to mineralize an aqueous effluent with 100 mg·L⁻¹ of phenol allows to predict quantitatively the evolution of oxidizable organic matter (A=phenol, aromatic intermediates, maleic and formic mainly), refractory organic matter (B=oxalic and acetic) and the TOC evolution, as a function of the operating variables. The scheme of reaction can be described as follows:

$$COT = A + B$$



$$(-r_A) = r$$

$$(-r_{COT}) = (1-x)r$$

where x is the stiochiometric coefficient that is defined as the fraction of organic matter transformed to refractory TOC. The obtained kinetic equation corresponds to a hyperbolic model respect to hydrogen peroxide concentration (C_H), dependent of the oxidizable TOC concentration (C_A):

$$(-r_{COT}) = (1-x) \cdot \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

$$(-r_A) = \frac{k_6 \cdot C_A \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H}$$

being the optimum values for the parameters:

$$x = 0.213$$

$$k_6 = k_{60} \cdot \exp\left(\frac{-Ea_6}{R \cdot T}\right) = 1.45 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5804}{T}\right) \text{ L}^2 \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$Ea_6 = 48.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_H = K_{H0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{R \cdot T}\right) = 1.19 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-2178}{T}\right) \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

$$\Delta H_H = 18.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

a	Parámetro de la relación entre la constante de descomposición de peróxido de hidrógeno y los grupos oxigenados superficiales (min)
A	Carbono orgánico total oxidable ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$) (Cap. 6)
A	Especies y/o centros activos que actúan como sumideros de radicales hidroxilo (Cap. 5)
A_{EXTERNA}	Área externa ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
A_{MICRO}	Área correspondiente a microporos ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
AEDT	Ácido etilendiaminotetraacético
AOPs	Procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes)
AOX	Ácidos orgánicos oxidables
AR	Ácidos orgánicos refractarios
b	Parámetro de la relación entre la constante de descomposición de peróxido de hidrógeno y los grupos oxigenados superficiales ($\mu\text{mol CO}_2\cdot\text{min}\cdot\text{g}^{-1}$)
B	Carbono orgánico total refractario ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$)
BET	Relativo al método de Brunauer, Emmett y Teller
c.n.	Condiciones normales de presión y temperatura
C_A	Concentración de carbono orgánico total oxidable ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_F	Concentración de fenol ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_H	Concentración de peróxido de hidrógeno ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_i	Concentración del reactivo i
C_{is}	Concentración del reactivo i en la superficie del catalizador
C_j	Concentración del reactivo j
C_{O2}*	Concentración de oxígeno disuelto en equilibrio con el gas ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_{W-P}	Número adimensional de Weisz-Prater para establecer limitaciones por difusión interna
CA	Carbón activo
CCD	Detección de acoplamiento de carga (Charge-Coupled Detection)
COT	Carbono orgánico total ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ($\text{mmolC}\cdot\text{L}^{-1}$)
CWAO	Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation)
CT	Catecol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
d	Distancia interplanar determinada por XRD

d₀₀₂	Distancia entre planos de grafeno
d_p	Tamaño de partícula (μm)
D1	Banda del espectro Raman del carbono correspondiente a defectos estructurales
D2	Banda del espectro Raman del carbono correspondiente a defectos estructurales
D3	Banda del espectro Raman del carbono asociada a la presencia de defectos estructurales
D_{ef}	Difusividad efectiva (cm ² ·s ⁻¹)
D_i	Difusividad molecular de la especie i (cm ² ·s ⁻¹)
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DFT	Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory)
DQO	Demanda química de oxígeno
DTA	Análisis térmico diferencial (Differential Calorimetric Analysis)
E_a	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDXS	Espectrometría de Rayos X de Energía Dispersiva (Energy Dispersive X ray Spectrometry)
EPA	Agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency)
ESCA	Espectroscopía electrónica para análisis químico (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
f_{ácidos}	Fracción másica de ácidos de cadena corta expresados como COT
f_{Fe2O3}	Fracción másica de óxido de hierro en el catalizador Fe/CA
f_{grafito}	Fracción másica de grafito en el catalizador Fe/CA
F	Fenol (mmolC·L ⁻¹)
F_i	Caudal molar del compuesto i (mmol·min ⁻¹)
F_{i0}	Caudal molar inicial del compuesto i (mmol·min ⁻¹)
Fe/CA	Catalizador de hierro soportado sobre carbón activo
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transformed Infrared)
g	Aceleración de la gravedad (m·s ⁻²)
G	Banda del espectro Raman correspondiente al grafito
GOS	Grupos oxigenados superficiales del carbón activo
h_{COLUMNA}	Altura de la columna de líquido en la determinación del oxígeno gas

H4	Bucle de histéresis típico de materiales mesoporosos
He	Constante de solubilidad de un gas (Ley de Henry) ($\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
HPED	Polietileno de alta densidad (High Polietilen Density)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography)
HQ	Hidroquinona ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
i	Especie química genérica
I	Intensidad de una banda en un espectro (Raman, XPS, IR, etc.)
IA	Intermedios aromáticos
IC	Cromatografía iónica (Ionic Chromatography)
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción (International Centre for Diffraction Data)
IR	Infrarrojo
j	Especie química genérica
k	Constante cinética (min^{-1}), ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), ($\text{L}^2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{-1}$), ($\text{L}^{(\text{d}+\text{e})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{d}+\text{e})}$), ($\text{L}^{(\text{f}+\text{g})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{f}+\text{g})}$), ($\text{L}^{(\text{h}+\text{l})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{h}+\text{l})}$)
k₀	Factor pre-exponencial o factor de frecuencia (min^{-1}), ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), ($\text{L}^2\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{-1}$), ($\text{L}^{(\text{d}+\text{e})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{d}+\text{e})}$), ($\text{L}^{(\text{f}+\text{g})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{f}+\text{g})}$), ($\text{L}^{(\text{h}+\text{l})}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{1-(\text{h}+\text{l})}$)
k_d	Constante cinética de la descomposición de peróxido de hidrógeno (min^{-1}), ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_d(FENOL)	Constante cinética de la descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de metanol (min^{-1})
k_d(MeOH)	Constante cinética de la descomposición de peróxido de hidrógeno en presencia de fenol (min^{-1})
k_{est}	Constante cinética de la descomposición directa de peróxido de hidrógeno asociada a la estructura del carbón activo (min^{-1})
k_i	Constante cinética genérica relativa a la reacción de la especie i
k_{i0}	Factor pre-exponencial o factor de frecuencia (unidades de k _i)
k_{obs}	Constante cinética de la descomposición de peróxido de hidrógeno observada (min^{-1})
K_A	Constante de adsorción de compuestos orgánicos oxidables ($\text{L}\cdot\text{mmolC}^{-1}$)
K_F	Constante de adsorción de fenol ($\text{L}\cdot\text{mmolC}^{-1}$)

K_H	Constante de adsorción de peróxido de hidrógeno (L·mmol ⁻¹)
K_{H0}	Factor pre-exponencial de K _H (L·mmol ⁻¹)
K_i	Constante de adsorción de la especie i
K_{i0}	Factor pre-exponencial (unidades de K _i)
K_α	Componente de la radiación del Cu (XRD)
L_c	Longitud de cristal en el eje c (nm) por XRD
L-H	Langmuir-Hinshelwood
M	Masa (TGA-DTA)
M_d	Masa molecular del disolvente (mol·g ⁻¹)
MCM	Material cristalino mesoporoso
n	Orden de difracción
n_i	Número de átomos de la especie i (átomos·cm ⁻³)
n.d.	No detectado
pBQ	p-benzoquinona
P	Presión (atm), (MPa),
PP	Productos de polimerización
PTFE	Politetrafluoretileno (Teflón)
Q	Caudal (L·min ⁻¹)
r	Velocidad de reacción genérica
(-r_A)	Velocidad de desaparición del COT oxidable, A, (mmolC·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
(-r_{COT})	Velocidad de desaparición del COT (mmolC·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
(-r_F)	Velocidad de desaparición del fenol (mmolC·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
(-r_H)	Velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno (mmol·g ⁻¹ ·min ⁻¹) (Cap. 6)
r_{Het}	Velocidad de reacción heterogénea (mol·g ⁻¹ ·min ⁻¹)
r_{Hom}	Velocidad de reacción homogénea (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
(-r_{H2O2})	Velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno (mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹) (Cap. 3 y 5)
(-r_i)	Velocidad de desaparición del compuesto i
R_P	Radio de partícula (cm)
S_i	Factor de sensibilidad atómica de la especie i (XPS)
S1	Centros activos del catalizador para la formación de oxígeno
S2	Centros activos del catalizador para la formación de radicales hidroxilo
S_{BET}	Superficie específica (m ² ·g ⁻¹)

SCWO	Oxidación húmeda supercrítica (Supercritical Wet Oxidation)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido (Scanning Transmission Electron Microscopy)
t	Relativo al método t (Cap. 2)
t	Tiempo (min), (s), (h)
t_R	Tiempo de residencia hidráulico (h)
T	Temperatura (°C), (K)
T₁₅	Temperatura a la que se produce el 15% de la pérdida de masa durante experimentos TGA-DTA (°C)
T_i	Temperatura de ignición (°C)
T_M	Temperatura del máximo en la curva DTA (°C)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
TPD	Desorción térmica programada (Temperature Programmed Desorption)
TPO	Oxidación térmica programada (Temperature Programmed Oxidation)
UV	Ultravioleta
V	Volumen de reacción (L), (mL)
V_i	Volumen molar del soluto i a su temperatura de ebullición (cm ³ ·mol ⁻¹)
V_{MACRO}	Volumen de macroporos (cm ³ ·g ⁻¹)
V_{MESO}	Volumen de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)
V_{MICRO}	Volumen de microporos (cm ³ ·g ⁻¹)
V_{TOTAL}	Volumen total de poros (cm ³ ·g ⁻¹)
Vis	Visible
W	Masa de catalizador (mg), (g)
W_{1/2H}	Anchura a mitad de altura (Raman)
W/Q	Tiempo espacial (L·g·min ⁻¹)
WAO	Oxidación húmeda (Wet Air Oxidation)
WHPCO	Oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno (Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation)
x	Coefficiente estequiométrico que representa la fracción de COT oxidable que se transforma en COT refractario
x₁	Fracción de carbono más amorfo en los carbones activos por TPO (%)

x_2	Fracción de carbono más ordenado en los carbones activos por TPO (%)
X	Conversión (%)
X_{ADS}	Cantidad de fenol adsorbido (%)
X_i	Conversión del reactivo i
X_M	Cantidad de fenol mineralizado (%)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difracción de rayos X (X Ray Diffraction)
Y_{O_2}	Rendimiento del proceso de descomposición de peróxido de hidrógeno hacia la producción de oxígeno (%)
Y_{OH}	Rendimiento del proceso de descomposición de peróxido de hidrógeno hacia la producción de radicales hidroxilo (%)

Símbolos griegos

β	Anchura a mitad de altura de los picos de difracción (radianes)
Δ	Incremento
ΔH_H	Calor de adsorción del peróxido de hidrógeno ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ϵ_P	Porosidad de la partícula de catalizador (%)
ϕ	Parámetro de asociación del disolvente (Ecuación Wilke-Chang)
λ	Longitud de onda (nm)
μ_d	Viscosidad del disolvente (cP)
θ	Ángulo de difracción (radianes)
θ_1	Componente de la constante de descomposición de peróxido de hidrógeno con carbón activo relativa a la fracción de carbono más desordenado (min^{-1})
θ_2	Componente de la constante de descomposición de peróxido de hidrógeno con carbón activo relativa a la fracción de carbono más ordenado (min^{-1})
$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Densidad del óxido de hierro ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_{grafito}	Densidad del grafito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_P	Densidad de la partícula de catalizador ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ρ_s	Densidad real del sólido (catalizador) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ΣR^2	Suma de los residuos al cuadrado ($\text{mmol}^2\cdot\text{L}^{-2}$)
τ_P	Tortuosidad de la partícula de catalizador
ω	Velocidad de agitación (rpm)

Otros símbolos

Ø Diámetro (mm)

Subíndices

0 Relativo a las condiciones iniciales o de entrada

1 Relativo a la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno

2 Relativo a la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo

3 Relativo a la reacción de desaparición de fenol

4 Relativo a la reacción de eliminación de COT oxidable para dar COT refractario

5 Relativo a la reacción de eliminación de COT oxidable para dar CO₂

6 Relativo a la reacción global de eliminación de COT oxidable para dar COT refractario y CO₂

i Relativo a la especie química genérica i

j Relativo a la especie química genérica j

A Relativo al COT oxidable

F Relativo a las condiciones finales (Cap. 4)

F Relativo al fenol (Cap. 6)

H Relativo al peróxido de hidrógeno

P Relativo a la partícula de catalizador

Superíndices

a Orden de reacción

b Orden de reacción

c Orden de reacción

d Orden de reacción

e Orden de reacción

f Orden de reacción

g Orden de reacción

h Orden de reacción

l Orden de reacción

